

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ :C07D 213/61, 213/64, 213/65
C07D 401/14, 405/04, 405/12
C07F 5/02, 7/10, C09K 19/42
G02F 1/137

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/11241

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

9. Juli 1992 (09.07.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02436

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 1991 (18.12.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 40 575.3 19. Dezember 1990 (19.12.90) DE
P 41 11 461.2 9. April 1991 (09.04.91) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 80, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLOSSER, Hubert [DE/DE]; Im Hain 2, D-6246 Glashütten (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main (DE). ILLIAN, Gerd [DE/DE]; 3-23-15 Toyotama-Minami, Toyotama Homes RM 402, Nerimaku, Tokyo 176 (JP).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

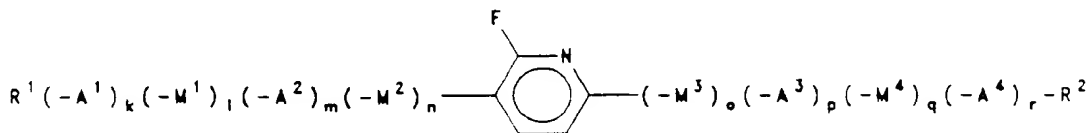
(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: 2-FLUOROPYRIDINE, PROCESS FOR PRODUCING IT AND ITS USE IN LIQUID CRYSTAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: 2-FLUORPYRIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN FLÜSSIGKRISTALLMISCHUNGEN



(1)

(57) Abstract

A 2-fluoropyridine of general formula (I) in which: R¹, R² are mutually independently e.g. H or straight-chained or branched alkyl; A¹, A², A³, A⁴ are identically or differently e.g. 1-phenylene, pyrazine-2,5-diyl or trans-1,4-cyclohexene; M¹, M², M³, M⁴ are identically or differently -O- or -CO-O-; R³, R⁴, R⁶, R⁷ are mutually independently e.g. H or straight-chained or branched alkyl; M⁵ is e.g. -O-CO- or a single bond; k, l, m, n, o, p, q, r are zero or one, on condition that the sum k + m + p + r is smaller than 4 and greater than zero; can be used with advantage as components in ferroelectric liquid crystal mixtures.

(57) Zusammenfassung

Ein 2-Fluorpyridin der allgemeinen Formel (I), bei dem die Symbole folgende Bedeutung haben; R¹, R² unabhängig voneinander z.B. H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, A¹, A², A³, A⁴ gleich oder verschieden z.B. 1-Phenyl, Pyrazin-2,5-diyl oder trans-1,4-cyclohexylen, M¹, M², M³, M⁴ gleich oder verschieden z.B. -O- oder -CO-O-, R³, R⁴, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander z.B. H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, M⁵ z.B. -O-CO- oder eine Einfachbindung k, l, m, n, o, p, q, r, Null oder Eins, unter der Bedingung, daß die Summe k + m + p + r kleiner 4 und größer Null ist, läßt sich vorteilhaft als Komponente in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen einsetzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Beschreibung

2-Fluorpyridine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Flüssigkristallmischungen

Die ungewöhnliche Kombination von anisotropem und fluidem Verhalten der Flüssigkristalle hat zu ihrer Verwendung in elektro-optischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen geführt. Dabei können ihre elektrischen, magnetischen, elastischen und/oder thermischen Eigenschaften zu Orientierungsänderungen genutzt werden. Optische Effekte lassen sich beispielsweise mit Hilfe der Doppelbrechung, der Einlagerung dichroitisch absorbierender Farbstoffmoleküle ("guest-host mode") oder der Lichtstreuung erzielen.

Zur Erfüllung der ständig steigenden Praxisanforderungen auf den verschiedenen Anwendungsgebieten besteht laufend ein Bedarf an neuen verbesserten Flüssigkristall ("liquid crystal")-Mischungen und somit auch an einer Vielzahl mesogener Verbindungen unterschiedlicher Struktur. Dies gilt sowohl für die Gebiete, bei denen nematische LC-Phasen verwendet werden, als auch für solche mit smektischen LC-Phasen.

Auf besonderes Interesse sind in den letzten Jahren ferroelektrische flüssigkristalline Mischungen (FLC-Mischungen) gestoßen (siehe z.B. Lagerwall et al. "Ferroelectric Liquid Crystals for Display", SID Symposium, October Meeting 1985, San Diego, Ca. USA).

Für die praktische Verwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallen in elektrooptischen Anzeigen werden chirale, geneigt-smektische Phasen wie z.B. S_C -Phasen benötigt [siehe R.B. Meyer, L.Liebert, L. Strzelecki und P.Keller, J. Physique 36, L-69 (1975)] , die über einen großen Temperaturbereich stabil sind. Dieses Ziel kann man mit Verbindungen erreichen, die selbst solche Phasen, z.B. S_C -Phasen, ausbilden oder aber, indem man nicht chirale geneigt-smektische Phasen ausbildende Verbindungen mit optisch aktiven Verbindungen dotiert [siehe

M. Brunet, Cl. Williams, Ann. Phys. 3, 237 (1978)].

Bei der Verwendung ferroelektrischer Flüssigkristallmischungen in elektro-optischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle notwendig, um ein hohes Kontrastverhältnis zu erzielen. Es hat sich gezeigt, daß sich eine einheitliche planare Orientierung in der S_C -Phase erreichen läßt, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet: Isotrop \rightarrow nematisch \rightarrow smektisch A \rightarrow smektisch C (siehe z.B. K. Flatischler et al., Mol. Cryst. Sig. Cryst. 131, 21 (1985); T. Matsumoto et al., p. 468-470, Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, 30. September - 2. October 1986, Tokyo, Japan; M. Murakami et al., ibid. p. 344-347).

Für ferroelektrische (chiral smektische) Flüssigkristallmischungen muß zusätzlich die Bedingung erfüllt sein, daß die Ganghöhe (pitch) der Helix in der S_C^* -Phase groß, d. h. größer als $5 \mu\text{m}$, und in der N^* -Phase sehr groß, d.h. größer als $10 \mu\text{m}$ bzw. unendlich ist.

Die optische Schaltzeit $\tau[\mu\text{s}]$ ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems $\gamma[\text{mPas}]$, der spontanen Polarisation $P_s[\text{nC/cm}^2]$ und der elektrischen Feldstärke $E[\text{V/m}]$ ab nach der Beziehung

$$\tau \approx \frac{\gamma}{P_s \cdot E}$$

Da die Feldstärke E durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie Δn , vorzugsweise $\approx 0,13$, und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ verlangt (siehe

S.T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow S_C$ aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktserniedrigung und zur Verbreiterung der S_C - und meist auch N-Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

Einzelne dieser Komponenten und auch bestimmte Mischungen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an unterschiedlichen Mischungen interessiert. Dieses u.a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtungen bzw. der Zellen (z.B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

In EP-B 0 158 137 werden 4-Fluorpyrimidine als Verbindungen und als Mischungskomponenten allgemein beschrieben. Sie weisen jedoch keine oder nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen auf und finden daher Einsatz in nematischen Mischungen.

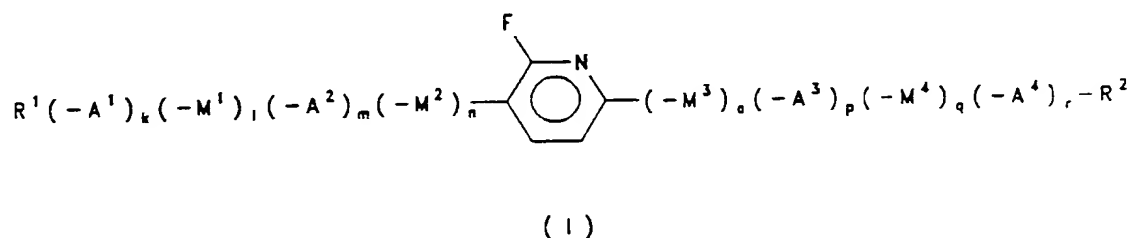
In DE-A 40 29 165 sowie in DE-A 40 30 582 werden 4-Fluorpyrimidine als Komponenten für ferroelektrische Flüssigkristallmischungen vorgestellt.

Desweiteren ist bekannt, daß Mono- und Difluorphenylverbindungen als Komponenten von Flüssigkristallmischungen verwendet werden können (JP-A 2169-537; V.Reiffenrath, The Twelfth International Liquid Crystal Conference,

Freiburg, 15.-19. August 1988). Diese Verbindungen haben jedoch zum Teil keine S_C -Phase. Ferner treten aufgrund fluorophober Wechselwirkungen häufig Mischbarkeitsprobleme mit strukturell unterschiedlichen Mischungskomponenten, z. B. Phenylpyrimidinen auf.

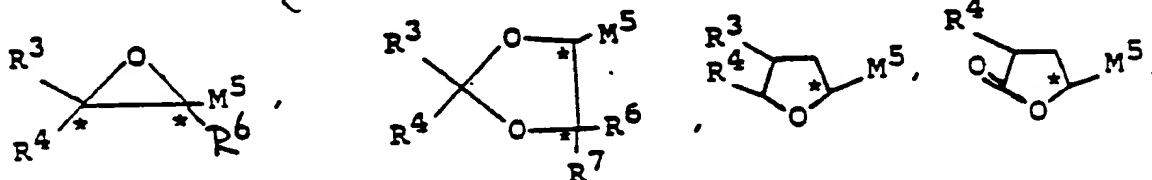
Pyridinderivate zeigen ebenfalls flüssigkristallines Verhalten unter Ausbildung einer S_C -Phase (T. Geelhaar, 1st International Symposium on Ferroelectric Liquid Crystal, Arcachon, 2.-23. September 1987; US 4,952,335). Eine in diesen Verbindungen häufig auftretende S_I -Phase beeinträchtigt jedoch deren Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Fluorpyridin-Derivate und deren Verwendung als Komponenten für ferroelektrische Flüssigkristallmischungen, wobei man mindestens ein 2-Fluorpyridin der allgemeinen Formel (I) als Komponente in einer Flüssigkristallmischung einsetzt.



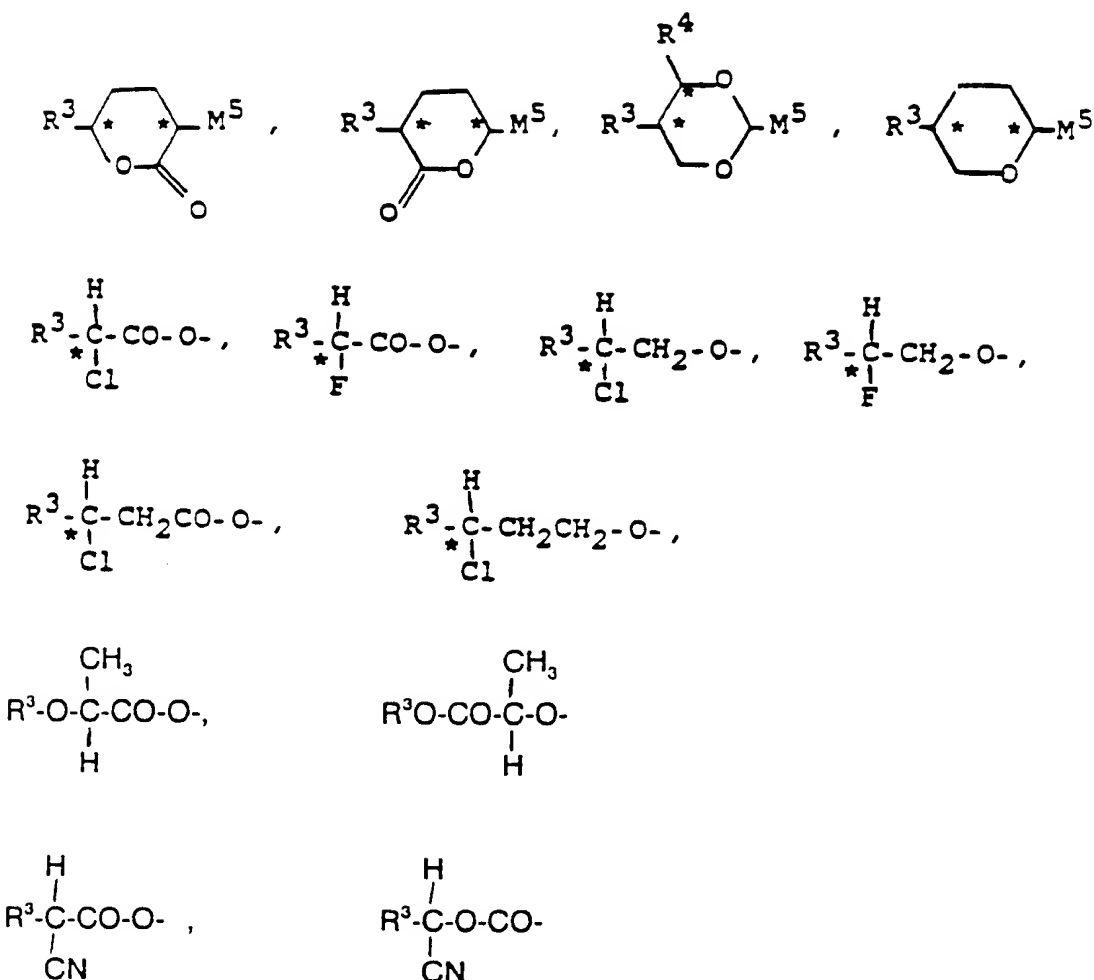
Die Symbole haben hierbei folgende Bedeutung:

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, NCS, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$ oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch F, Cl, Br oder CN substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



ERSATZBLATT

5



A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2.]octan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M¹, M², M³, M⁴ gleich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH- oder -C≡C-;

R³, R⁴, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder R³ und R⁴ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn als Substituenten an ein Dioxolan System gebunden.

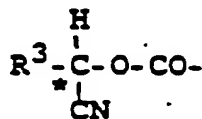
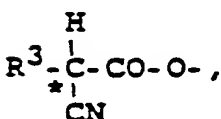
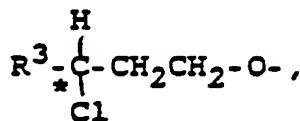
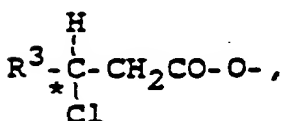
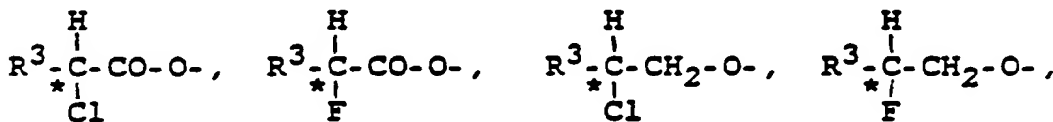
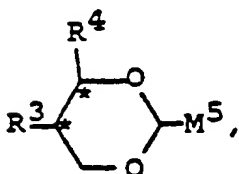
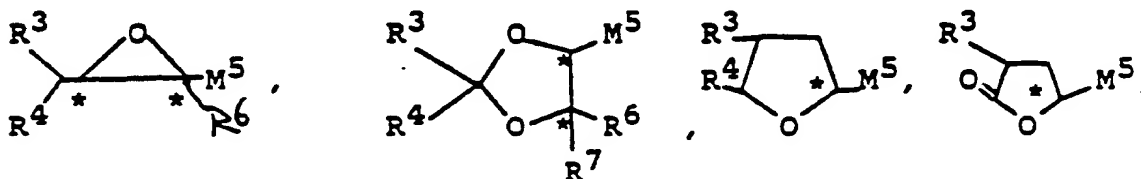
ERSATZBLATT

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung

k, l, m, n, o, p, q, r Null oder Eins, unter der Bedingung, daß die Summe $k+m+p+r$ kleiner 4 und größer Null ist.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung haben die Symbole folgende Bedeutung:

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH=CH-, -C≡C-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



A^1, A^2, A^3, A^4 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

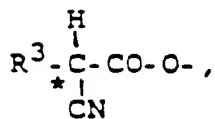
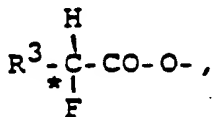
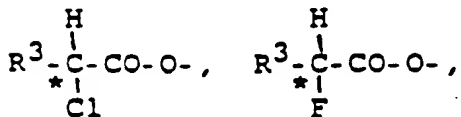
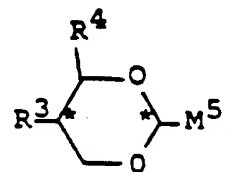
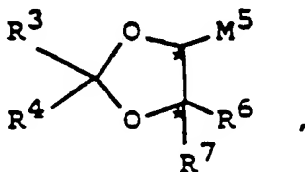
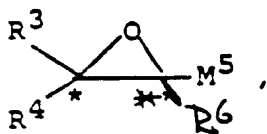
M^1, M^2, M^3, M^4 gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH- oder -C≡C-;

R^3, R^4, R^6, R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung.

Ferner werden 2-Fluorpyridin-Derivate bevorzugt, bei denen die Symbole folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



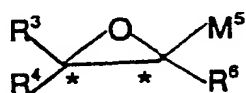
A^1, A^2, A^3, A^4 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1, M^2, M^3, M^4 gleich oder verschieden -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH=CH-;

R^3, R^4, R^6, R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung.

Insbesondere bevorzugt ist ein 2-Fluorpyridin, bei dem R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen sind, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein kann, oder die chirale Gruppe



A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3 Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1, M^2, M^3, M^4 sind gleich oder verschieden -O-, -CO-O-, -O-CO-, -OCH₂- oder -CH₂-O-;

R^3, R^4, R^6 sind unabhängig voneinander H oder ein geradkettiges Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen;

M⁵ ist -CH₂-O- oder -CO-O-.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind chemisch und photochemisch stabil. Sie verfügen über niedrige Schmelzpunkte und im allgemeinen breite flüssigkristalline Phasen, insbesondere breite nematische, smektische A und smektische C-Phasen.

Aus flüssigkristallinen Verbindungen mit diesem Strukturelement lassen sich sowohl ferroelektrische Mischungen als auch nematische oder auch chiral nematische Mischungen herstellen, die für die Anwendung in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z.B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren Elementen zur Bildbearbeitung, Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik geeignet sind.

Ein besonderer Vorteil dieser Komponenten beruht auf ihrer negativen dielektrischen Anisotropie, die besonders günstig für die AC-Feld-Stabilisationen bei der Anwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallen ist (siehe z.B. 1983 SID report von AT & T, JP-A 245142/1986, JP-A 246722/1986, JP-A 246723/1986).

Außerdem benötigt man für Displays, die sich vom ECB- bzw. CSH-Prinzip ableiten (siehe z.B. S. Yamauchi et al., SID 1989 Digest, Seite 378 oder M.F. Schiekell und K. Fahrensohn, Appl. Phys. Lett., S. 391 (1971)), nematische Mischungen mit möglichst großer negativer dielektrischer Anisotropie. Die Fluorpyridin-Derivate sind aufgrund ihrer breiten nematischen Phase, ihrer niedrigen Viskosität und ihrer großen negativen dielektrischen Anisotropie für diese nematischen Mischungen als Hauptkomponente oder als Beimischung geeignet.

Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe ist eine flüssigkristalline, insbesondere eine ferroelektrische flüssigkristalline Mischung, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält. Prinzipiell sind die genannten 2-Fluorpyridine jedoch ebenfalls als Komponenten für nematische Flüssigkristallmischungen sowie für den Einsatz in nematischen Displays geeignet.

Die Flüssigkristallmischungen bestehen im allgemeinen aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Komponenten, darunter mindestens eine der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen, cholesterischen und/oder geneigt- smektischen Phasen, dazu gehörten beispielsweise Schiff'sche Basen, Biphenyle, Pyridine, Thiadiazole, Difluorphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Pyrimidine, Zimtsäureester, Cholesterinester sowie mehrkernige Ester von p-Alkylbenzoesäuren. Im allgemeinen liegen die im Handel erhältlichen Flüssigkristallmischungen bereits vor der Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindung(en) als Gemische verschiedenerer Komponenten vor, von denen mindestens eine mesogen ist.

Von dem oder den erfindungsgemäßen 2-Fluorpyridin-Derivaten enthalten die Flüssigkristallmischungen im allgemeinen 0,1 bis 70 Mol-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Mol-%, insbesondere 1 bis 25 Mol-%.

Für die gebrauchsfertigen ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen wurden die Werte für die spontane Polarisierung P_s [nC/cm²], den Kontrast K und die optische Schaltzeit τ [µs] bestimmt, wobei alle Messungen bei einer Temperatur von 25°C vorgenommen wurden.

Die P_s -Werte werden nach der Methode von H. Diamant et al. (Rev. Sci. Instr., 28, 30, 1957) gemessen, wobei Meßzellen mit 2 µm Elektrodenabstand und geriebenem Polyimid als Orientierungsschicht verwendet werden.

Zur Bestimmung von τ und K wird die Meßzelle auf dem Drehtisch eines Polarisationsmikroskops zwischen gekreuztem Analysator und Polarisator befestigt. Für die Bestimmung des Kontrastes (K) wird die Meßzelle durch Drehen so positioniert, daß eine Photodiode minimalen Lichtdurchgang anzeigt (Dunkelzustand). Die Mikroskop-Beleuchtung wird so geregelt, daß die Photodiode für alle Zellen die gleiche Lichtintensität anzeigt. Nach einem Schaltvorgang ändert sich die Lichtintensität (Hellzustand) und der Kontrast wird aus dem Verhältnis der Lichtintensitäten dieser Zustände berechnet.

Zur Bestimmung von τ und des Schaltwinkels \varnothing_{eff} wird durch Drehen des Tisches die Position des Tisches mit minimalem Lichtdurchgang für die beiden Schaltzustände in der Zelle bestimmt. Die Differenz der beiden Positionen am Drehtisch ist gleich dem doppelten effektiven Tiltwinkel. Mit Hilfe einer Photodiode erfolgt die Bestimmung der Schaltzeit τ , indem die Anstiegszeit des Lichtsignals von 10 auf 90 % Signalthöhe gemessen wird. Die Schaltspannung besteht aus Rechteckpulsen und beträgt $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Die Phasenumwandlungstemperaturen werden beim Aufheizen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops anhand der Texturänderungen bestimmt. Die Bestimmung des Schmelzpunkts wurde hingegen mit einem DSC-Gerät durchgeführt. Die Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen zwischen den Phasen

Nematisch	(N bzw. N*)
Smektisch-C	(S _C bzw. S _C *)
Smektisch-A	(S _A bzw. S _A *)
Kristallin	(X)

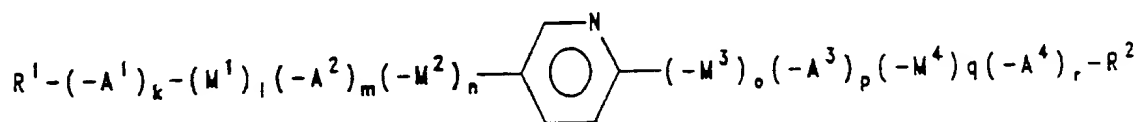
erfolgt in °C und die Werte stehen zwischen den Phasenbezeichnungen in der Phasenfolge.

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Schalt- und Anzeigevorrichtungen (LC-Displays) weisen u.a. folgende Bestandteile auf: ein flüssigkristallines Medium, Trägerplatten (z.B. aus Glas oder Kunststoff), beschichtet mit transparenten Elektroden, mindestens eine Orientierungsschicht, Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdays dünne Farbfilterschichten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie z.B. Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (z.B. E.

Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987, Seiten 12-30 und 63-172).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann durch die in den Schemata 1 bis 5 dargestellten Verfahren A und B erfolgen. Beide Verfahren unterscheiden sich prinzipiell dadurch, daß im Verfahren A ein Pyridinderivat, welches bereits die mesogene Grundstruktur einschließlich der Flügelgruppen enthält, durch geeignete Umsetzungen in Nachbarstellung zum Pyridin-Stickstoff fluoriert wird, während im Verfahren B ein bereits fluoriertes Pyridin durch geeignete Umsetzungen sukzessive mit weiteren mesogenen Einheiten und den Flügelgruppen versehen wird.

Die Erfindung betrifft somit sowohl ein Verfahren zur Herstellung eines 2-Fluorpyridins der allgemeinen Formel (I) durch Fluorierung eines Pyridin-Derivates der Formel (A) am Pyridinring in 2-Position,



(A)

wie auch ein Verfahren, bei dem ausgehend von 2-Brom-6-fluorpyridin bzw. 2,6-Difluorpyridin durch mehrstufige Umsetzung die Seitenketten $R^1(-A^1)_k(-M^1)_l(-A^2)_m(-M^2)_n$ - und $-(-M^3)_o(-A^3)_p(-M^4)_q(-A^4)_r-R^2$ in 3- bzw. 6-Position des Pyridinringes eingebracht werden.

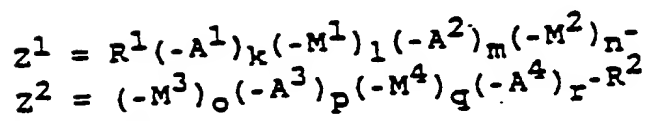
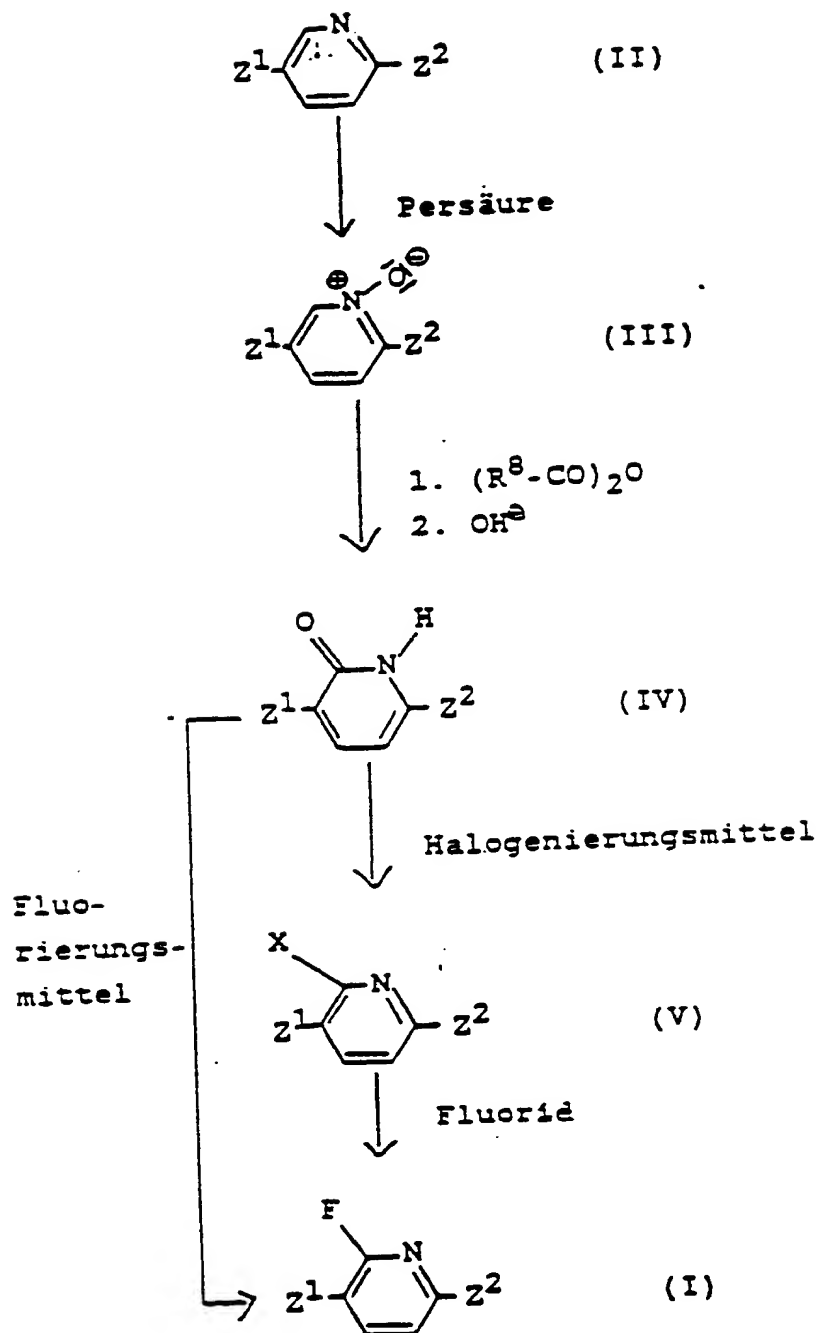
Das in Schema 1 gezeigte Verfahren A geht von 2,5-disubstituierten Pyridinen der allgemeinen Formel (II) aus, die nach an sich literaturbekannten Methoden (z.B. C.S. Giam, J. Stout, Chem. Commun. 478 (1970); P. Doyle, R.R. Yates, Tetrahedron Lett. 3371 (1970); A.I. Pavljucenko et al., Z. Org. Chem. 22 (1986), 1061) dargestellt werden können. Die Pyridinderivate der Formel (II) lassen sich durch Umsetzung mit einer Percarbonsäure, z.B. Perameisensäure, Peressigsäure,

Perbenzoesäure, 3-Chlorperbenzoesäure in das N-Oxid (Formel (III)) überführen. Die Verbindungen der Formel (III) können durch Behandlung mit einem Carbonsäureanhydrid und sich anschließender alkalischer Aufarbeitung in die Pyridone der Formel (IV) umgewandelt werden. Einen direkten Zugang zu den 2-Fluorpyridinderivaten der Formel (I) ausgehend von Pyridonen der Formel (IV) bietet die Umsetzung der letzteren mit einem Fluorierungsmittel wie z.B. Aminofluorosulfuranen (z.B. Diethylaminoschwefeltrifluorid) oder Schwefeltetrafluorid.

Alternativ können Pyridone der Formel (IV) unter Verwendung eines Halogenierungsmittels, wie z.B. Phosphortrichlorid, Phosphoroxyltrichlorid, Phosphorpentachlorid und deren Brom- und Jod-Analoga, in die entsprechenden 2-Halogenpyridine der Formel (V) überführt werden. Der nucleophile Austausch der Halogensubstituenten gegen Fluor unter Zuhilfenahme eines Fluorid-Reagenzes wie z.B. Silberfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid oder Caesiumfluorid führt ebenfalls zu 2-Fluorpyridinen der Formel (I).

ERSATZBLATT

Schema 1
(Verfahren A)



X = Cl, Br, I

R⁸ = g radkettig s oder verzw igtes Alkyl
C-Atomen.

Die erste Ausgangsverbindung des in den Schemata 2 bis 5 skizzierten Verfahrens B ist das kommerziell erhältliche 2,6-Difluorpyridin (Formel (VI)). Der Austausch eines Fluorsubstituenten in (VI) gegen eine Gruppierung der allgemeinen Formel Z^2 $(-M^3)_o(-A^3)_p(-M^4)_q(-A^4)_r-R^2$ durch Umsetzung mit einer Metallverbindung von Z^2 , z.B. einer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumverbindung bei Temperaturen zwischen -40 und 100°C, insbesondere zwischen -10 und 70°C in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Ethylenglykoldiethylether oder Diethylenglykoldiethylether führt zu Verbindungen der Formel (IX).

Die zweite Ausgangsverbindung des Verfahrens B ist das ebenfalls kommerziell erhältliche 2,6-Dibrompyridin (Formel (VII)). Durch die Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin mit 1 bis 3, insbesondere 1,5 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Fluorid-Reagenzes, wie z.B. Silberfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid oder Caesiumfluorid, bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C, insbesondere zwischen 100 und 200°C, und einem Druck zwischen 50 und 300 mm Hg, insbesondere zwischen 100 und 200 mm Hg, unter Verwendung katalytischer Mengen (1 bis 20 Mol-Prozent, insbesondere 5 bis 15 Mol-Prozent) eines Komplexbildners, wie z.B. 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 oder 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyclo[8.8.8]-hexacosan wird 2-Brom-6-fluorpyridin (VIII) erhalten.

Die Kreuzkupplung von Verbindung (VIII) mit metallorganischen Derivaten von Z^2 , z.B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^2 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z.B. Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel[II] und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] bei Temperaturen zwischen -40 und 200°C, insbesondere zwischen -10 und 100°C, in Reaktionsmedien, wie z.B. Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^2 und z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^2 , liefert ebenfalls Verbindungen des Typs (IX).

2-Fluorpyridine des Typs (IX) können durch Behandlung mit einer

Lithiumverbindung, wie z.B. Lithiumalkylen oder Lithiumamiden, bei Temperaturen zwischen -40 und -100 °C, insbesondere zwischen -60 und -80 °C, in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, in 2-Fluor-3-lithiumpyridine der Formel (X) überführt werden. 3-Lithiumpyridine der allgemeinen Formel (X) sind der Umsetzung mit elektrophilen Verbindungen zugänglich, wodurch entweder direkt oder über weitere Zwischenstufen (Verbindungen der Formeln (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) und (XVI) 2-Fluorpyridine der Formel (I) erhalten werden können.

So führt die Reaktion von Verbindungen des Typs (X) mit Halogeniden, Nitrilen Carbonsäurehalogeniden und Formylmethylderivaten von Z^3 bei Temperaturen zwischen -40 und -100°C, insbesondere zwischen -60 und -80°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, direkt zu 2-Fluorpyridinen der Formel (I). Olefinische 2-fluorpyridine (I) lassen sich durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) in gesättigte Spezies (I) umwandeln.

Die Umsetzung von 2-Fluor-3-lithiumpyridinen (X) mit Halogenen, z.B. Chlor, Brom oder Jod bei Temperaturen zwischen -40 und -100°C, insbesondere zwischen -60 und -80°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether führt zu 2-Fluor-3-halogenpyridinen der Formel (XI). Durch Kreuzkupplung von Verbindungen des Typs (XI) mit metallorganischen Derivaten von Z^1 , z.B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^1 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren. z.B. Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel[II] und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0], bei Temperaturen zwischen -40 und 200°C, insbesondere zwischen -10 und 100°C, in Reaktionsmedien, wie z.B. Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^1 und z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^1 , erhält man 2-Fluorpyridine (I).

2-Fluor-3-lithiumpyridine (X) führen nach der Behandlung mit Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen -40 und -100°C , insbesondere zwischen -60 und -80°C , in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether zu 2-Fluor-3-pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (XII). Die Spezies (XII) können nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart), entweder direkt durch Veresterung mit Alkoholen von Z^3 unter Zuhilfenahme geeigneter Kondensationsmittel, z.B. Carbodiimiden, zu 2-Fluorpyridinen (I), oder nach Reduktion zu 2-Fluor-3-hydroxymethylpyridinen (XIII) mit geeigneten Reduktionsmitteln, z.B. komplexen Hydriden, durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z^3 oder Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z^3 zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden.

Durch Reaktion von 2-Fluor-3-lithiumpyridinen (X) mit Ameisensäureamidn bei Temperaturen zwischen -40 und -100°C , insbesondere zwischen -60 und -80°C , in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether werden 2-Fluor-3-formylpyridine (XIV) erhalten, welche nach der sauer katalysierten Acetalisierung mit 2- Z^4 -1,3-Propandioln nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) 2-Fluorpyridine des Typs (I) liefern.

Bei der sukzessiven Behandlung der 2-Fluor-lithiumpyridine (X) mit Borsäuretrialkylestern bei Temperaturen zwischen -40 und -100°C , insbesondere zwischen -60 und -80°C , und wäßriger Säure bei Temperaturen zwischen -10 und 50°C , insbesondere zwischen 10 und 30°C in einem inerten Reaktionsmedium, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, werden 2-Fluor-3-pyridinboronsäuren der Formel (XIV) erhalten.

Die Boronsäuren (XV) können Kupplungsreaktion mit Halogeniden von Z^3 unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators, z.B.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0] bei Temperaturen zwischen 30 und 200°C ,

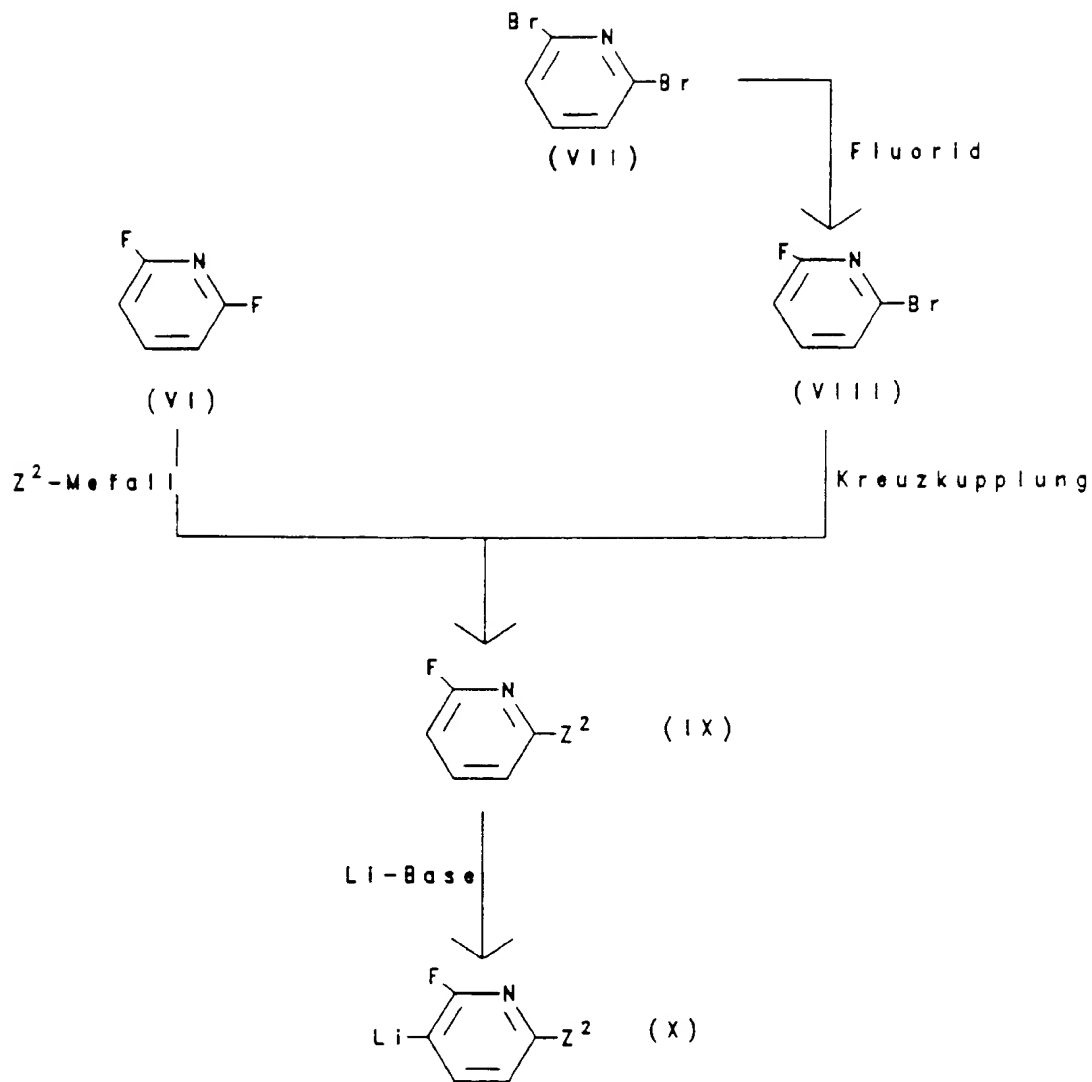
insbesondere zwischen 50 und 100 °C, in Reaktionsmedien, wie z.B. Benzol/Ethanol/Wasser, zur Darstellung von Verbindungen des Typs (I) unterworfen werden.

2-Fluorpyridine (I) werden aus den Boronsäuren (XV) desweiteren durch deren Veresterung mit 2-Z⁴-1,3-Propandiolen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) erhalten.

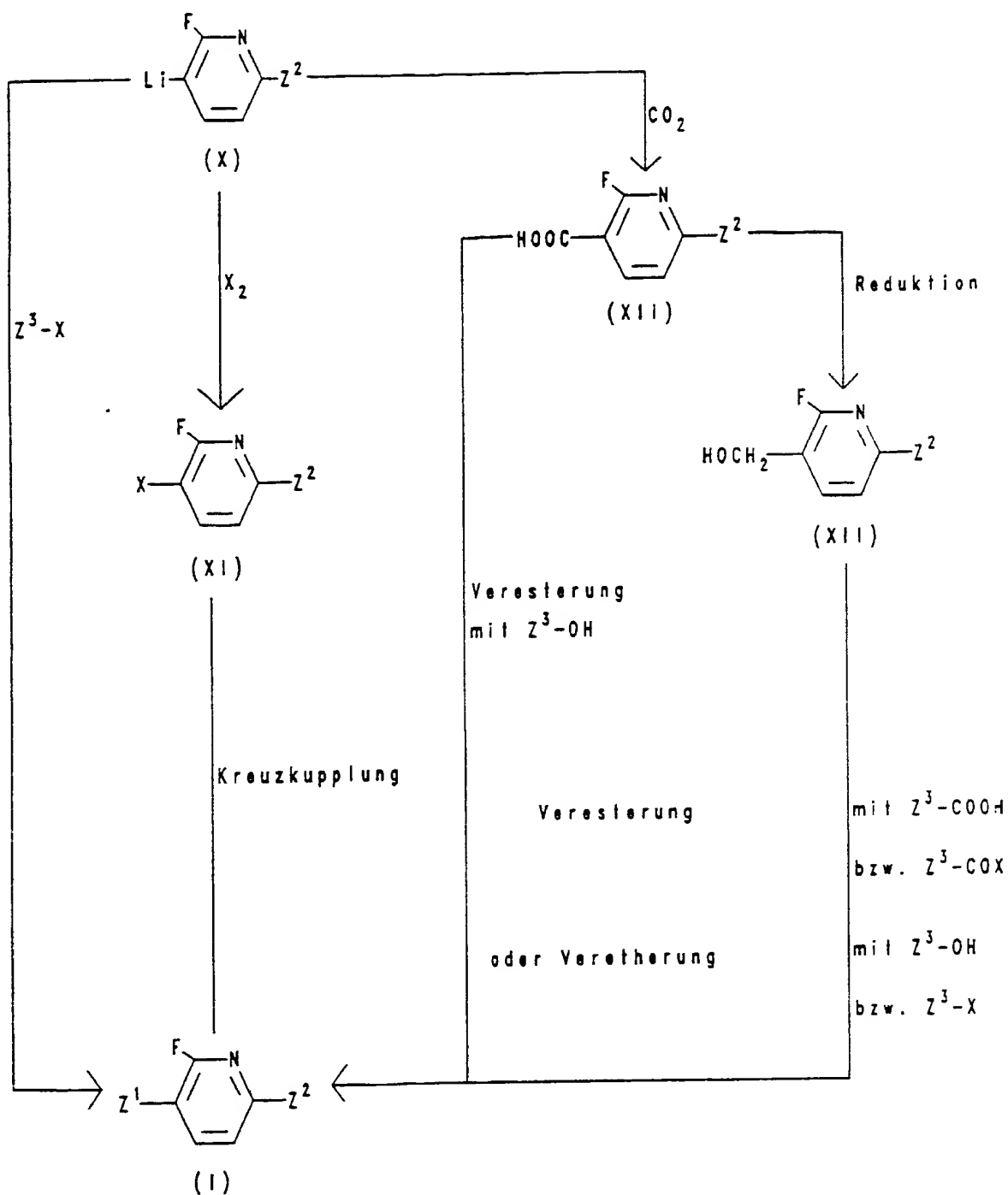
Die Oxidation der Boronsäuren (XV) mit Peroxiden, z.B. Wasserstoffperoxid, bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C, insbesondere zwischen 30 und 70°C, in Reaktionsmedien, wie z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran, führt zu den 2-Fluor-3-hydroxypyridinen (XVI), welche sich nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z³ oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z³ in 2-Fluorpyridine der allgemeinen Formel (I) überführen lassen.

19

Schema 2 (Verfahren B):

Z² siehe Schema 1**ERBATZELATT**

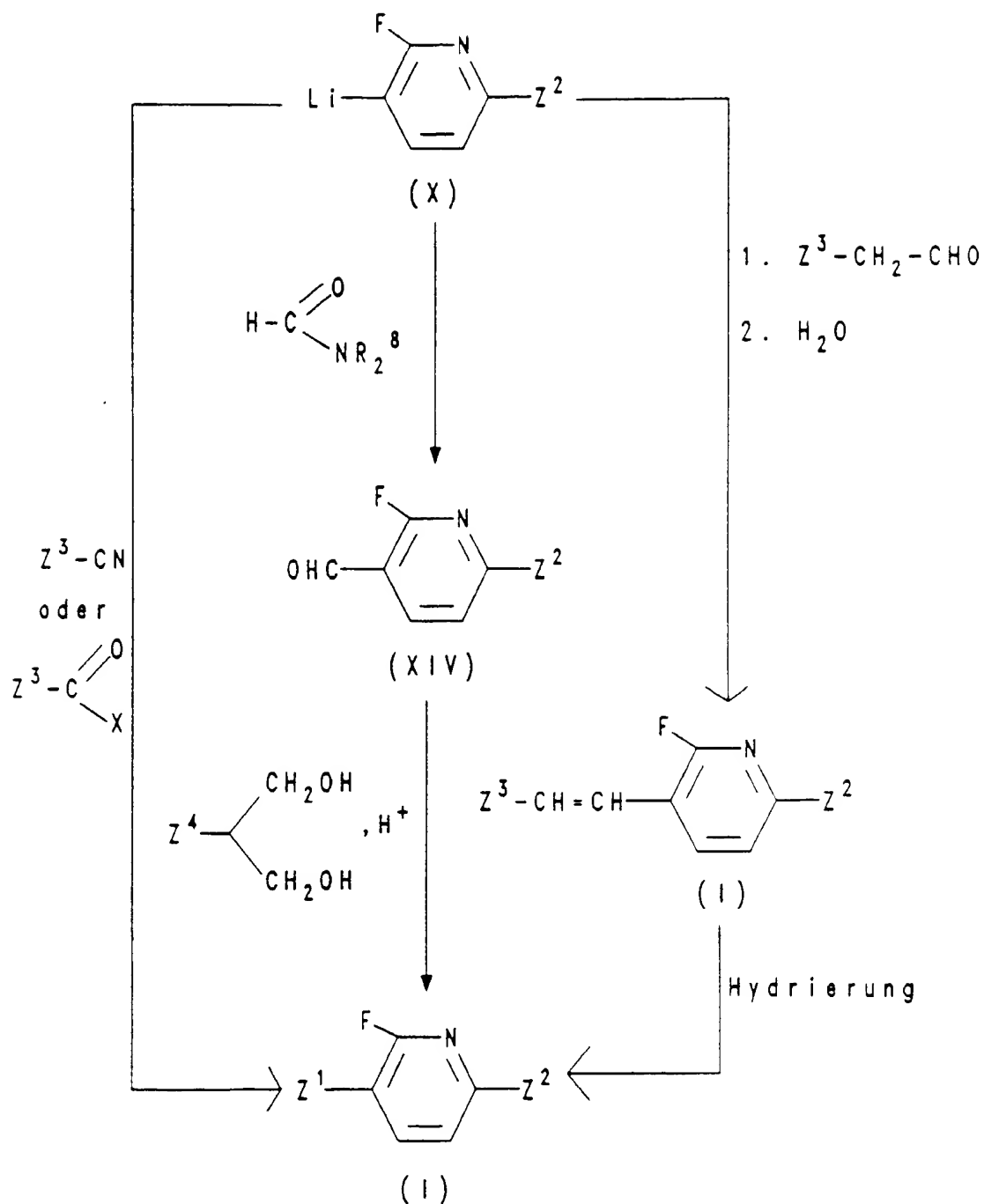
Schema 3 (Verfahren B):



Z^1, Z^2, X siehe Schema 1

$Z^3 = R^1(-A^1)_k(-M^1)_l(-A^2)_m-$

Schema 4 (Verfahren B):

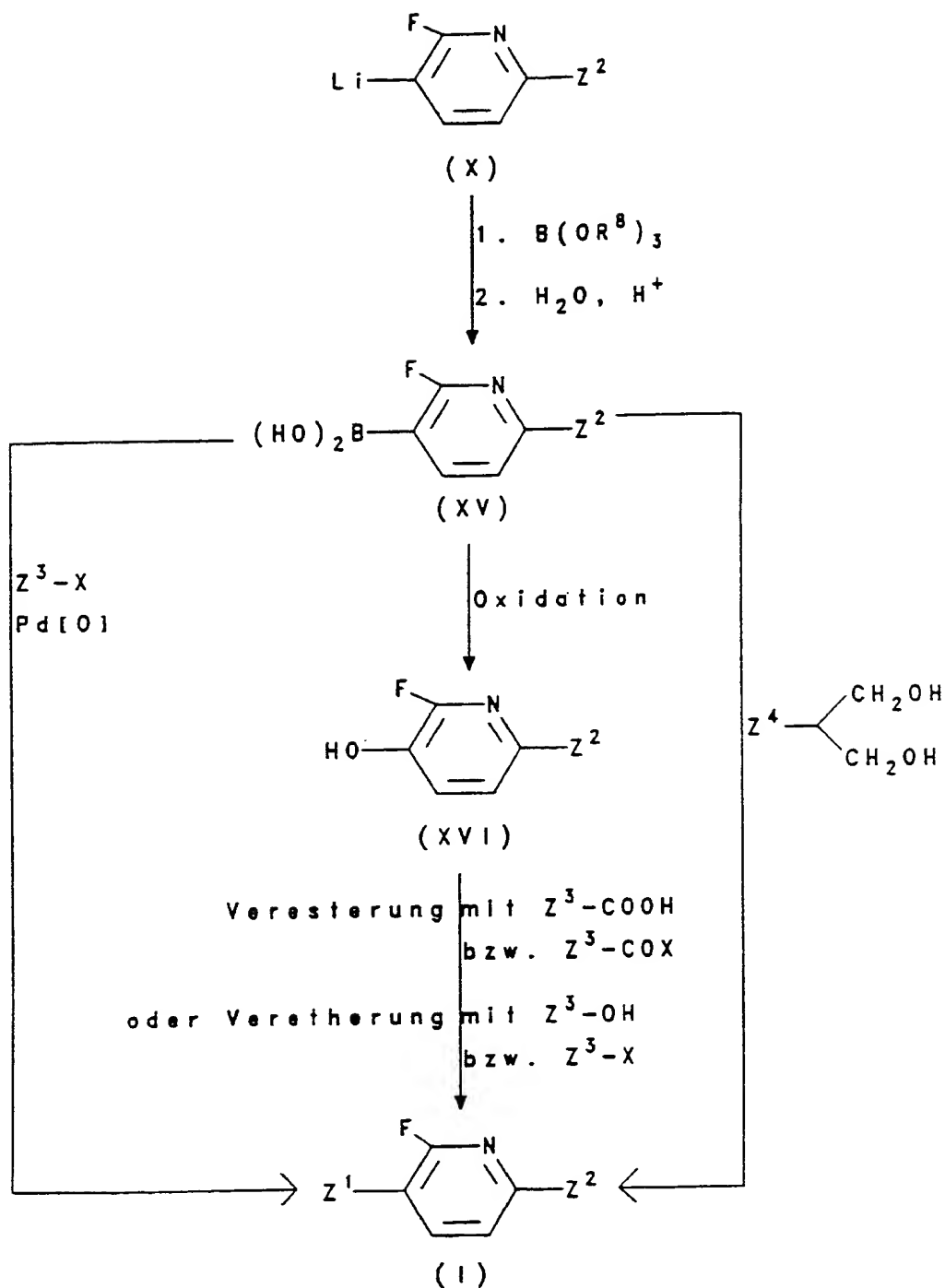


Z^1, Z^2, Z^3, R^8, X siehe Schemata 1 und 3

$Z^4 = R^1(-A^1)_k(-M^1)_l-$

22

Schema 5 (Verfahren B):



$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, R^8, X$ siehe Schemata 1, 3 und 4

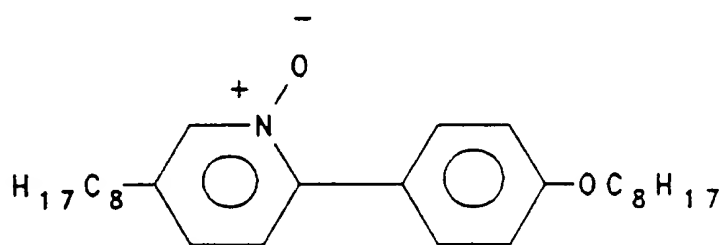
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

2-Fluor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

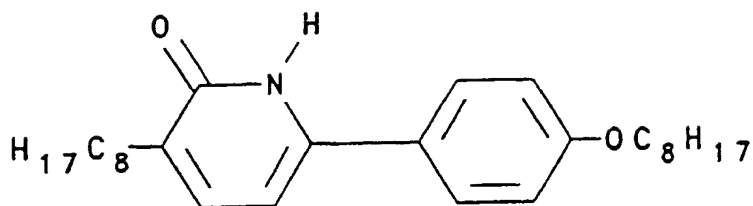
Darstellung nach Verfahren A:

Zu 3,23 g (8,2 mmol) 5-Octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt z.B. analog C.S. Giam, J. Staut, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 478 (1970) aus Pyridin, 4-Octyloxyphenyllithium und 1-Bromooctan) in 30 ml Methylenchlorid wird bei einer Temperatur von 0 bis 5°C eine Lösung von 3,03 g (12,3 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenchlorid getropft. Nach einer Reaktionszeit von 3 h bei Raumtemperatur wird einmal mit 5 %iger Natriumcarbonat- und zweimal mit Natriumchloridlösung gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Methylenchlorid : Essigester = 8:2) des Rückstandes werden 2,20 g 5-Octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-N-oxid erhalten.

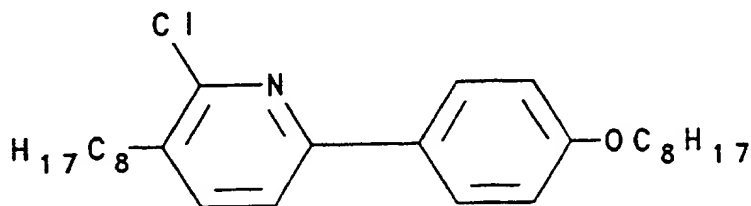


2,20 g (5,4 mmol) 5-Octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-N-oxid werden in 30 ml Essigsäureanhydrid 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Essigsäureanhydrid abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Methylenchlorid:Methanol (1:1) aufgenommen und 1 h mit methanolischer Kalilauge gerührt. Nach Waschen mit Wasser und konzentrierter Ammoniumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Abdestillation des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Hexan:Essigester (8:2) werden 1,79 g 3-Octyl-6-(4-octyloxyphenyl)-1H-2-pyridon erhalten.

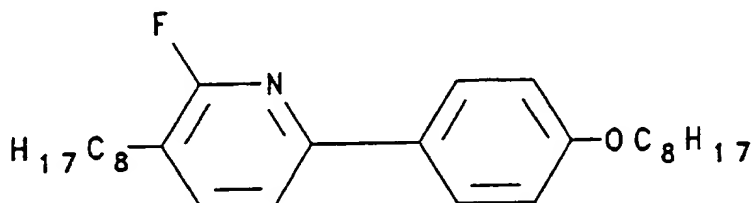
24



0,32 g (0,8 mmol) 3-Octyl-6-(4-octyloxyphenyl)-1H-2-pyridon werden mit 15 ml Phosphoroxytrichlorid im Bombenrohr 3 h bei 200°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und mit Natriumcarbonat basisch gestellt. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit Methylenchlorid, Waschen der organischen Phase mit Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Abdestillation des Lösungsmittels und Chromatographie (Kieselgel/Hexan : Essigester (8:2)) werden 0,22 g 2-Chlor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



0,20 g (0,5 mmol) 2-Chlor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin werden mit 0,5 g Kaliumfluorid, 0,5 g Natriumfluorid und 0,02 g 18-Krone-6 im Bombenrohr 18 h bei 200°C erhitzt. Nach Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Ether/Wasser, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Abdestillation des Lösungsmittels, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan : Essigester (8:2)) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,11 g 2-Fluor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 58

S_c 61

I

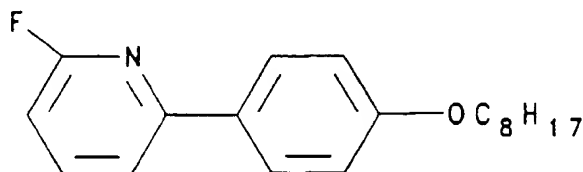
ERSATZBLATT

Beispiel 2:

2-Fluor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

31,38 g (110,0 mmol) 1-Brom-4-octyloxybenzol in 80 ml Benzol und 81 ml (130,0 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan werden unter Argon 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das als weißer Niederschlag entstandene 4-Octyloxyphenyllithium wird unter Argon abfiltriert, zweimal mit 20 ml n-Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und als Lösung in 60 ml Tetrahydrofuran langsam bei 0°C unter Argon zu einer Lösung von 11,51 g (100,0 mmol) 2,6-Difluorpyridin in 80 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach einstündiger Reaktionszeit bei 0°C wird mit Natriumchloridlösung versetzt, in Ether aufgenommen, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, vom Lösungsmittel befreit und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester (9:1)) gereinigt. Es werden 4,00 g 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



0,74 g (7,3 mmol) Diisopropylamin in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C mit 4,56 ml (7,3 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan für 1 h unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C werden 2,00 g (6,64 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin in 30 ml Tetrahydrofuran so zugetropft, daß die Temperatur -70°C nicht übersteigt. Nach 4 h bei -78°C werden 1,35 g (7,00 mmol) 1-Bromoctan in 10 ml Tetrahydrofuran ebenfalls unter Einhaltung einer Temperatur $\leq -70^\circ\text{C}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt, mit 5 ml Wasser versetzt und zur Trockne eingeeengt. Nach Aufnehmen in Ether wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Hexan: Essigester (9:1)) und aus Acetonitril umkristallisiert. Es werden

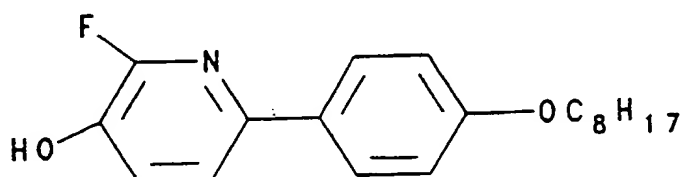
0,10 g 2-Fluor-3-octyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten, welches in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem nach Beispiel 1 hergestellten Produkt übereinstimmt.

Beispiel 3:

2-Fluor-3-octyloxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

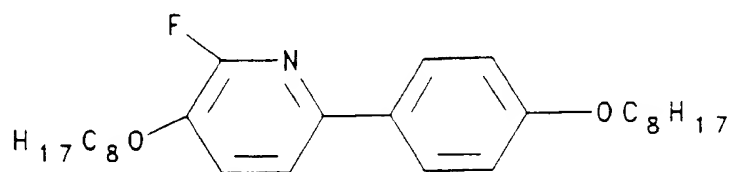
Darstellung nach Verfahren B:

Zu 2,36 g (7,8 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)-pyridin (hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben) in 180 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 4,3 ml (8,6 mmol) einer 2-molaren Lithiumdiisopropylamidlösung in Tetrahydrofuran/Hexan/Ethylbenzol getropft und 4 h gerührt. Anschließend werden 2,95 g (17,2 mmol) Triisopropylborat in 10 ml Tetrahydrofuran bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 12,0 ml 10 %iger Salzsäure und 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Es werden 8,03 g (23,5 mmol) einer 10 %igen Wasserstoffperoxidlösung zugetropft und 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen der Etherphase wird die wäßrige Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Natriumsulfatlösung ausgeschüttelt, mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Essigester (7:3)) werden 1,13 g 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



ERSATZBLATT

Zu 3,00 g (11,5 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 2,00 g (11,5 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2,42 g (7,7 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 1,00 g (7,7 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester (95:5) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,38 g 2-Fluor-3-octyloxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

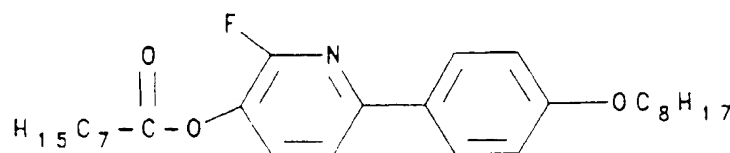
X 81 S_c 88 I

Beispiel 4:

Octansäure-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ester

Darstellung nach Verfahren B:

Zu 1,5 g (4,7 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben) in 20 ml Pyridin werden bei 0°C 1,2 ml (7,1 mmol) Octansäurechlorid zugetropft und 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, abfiltriert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester (9:1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,34 g Octansäure-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ester erhalten.



ERSATZBLATT

Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

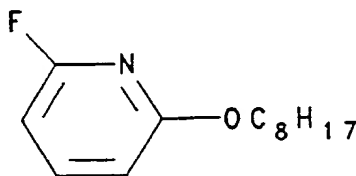
X 63 S_c 76 N 77 I

Beispiel 5:

2-Fluor-6-octyloxy-3-(4-octyloxyphenyl)pyridin

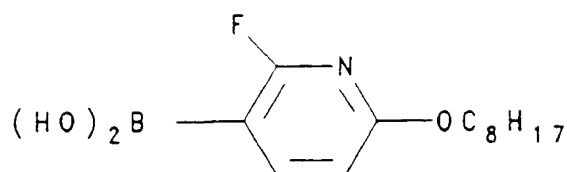
Darstellung nach Verfahren B:

Lithiumoctanolat (das zuvor aus 13,02 g (100,00 mmol) 1-Octanol und 69 ml (110,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in 40 ml Tetrahydrofuran bei 0°C hergestellt wurde) und 11,51 g (100,00 mmol) 2,6-Difluorpyridin werden in 40 ml Tetrahydrofuran 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die Etherphase zweimal mit Natriumchlorid gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 9:1) werden 13,48 g (59,80 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-pyridin erhalten.

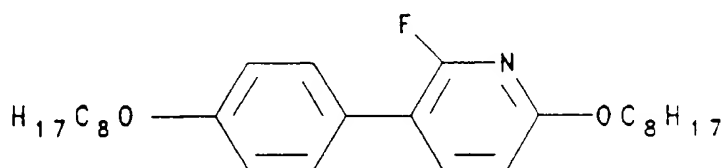


Zu 13,00 g (57,70 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-pyridin in 200 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 34,62 ml (69,24 mmol) einer 2 molaren Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Hexan/Ethylbenzol getropft und 4 h gerührt. Anschließend werden 26,05 g (138,48 mmol) Triisopropylborat bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 80 ml 10 %iger Salzsäure und 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 9,03 g (33,55 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-pyridin-3-boronsäure erhalten.

29



2,00 g (7,44 mmol) 2-Fluor-6-octyloxyphenylboronsäure, 1,64 g (5,72 mmol) 1-Brom-4-octyloxybenzol, 0,26 g (0,22 mmol) Tetratriphenylphosphin palladium [O] und 11,16 mol (22,32 mmol) 2 Molare Natriumcarbonatlösung werden in 20 ml Benzol und 10 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verteilung des Reaktionsgemisches zwischen Wasser und Diethylether wird die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel/Hexan: Essigester = 95:5) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,02 g 2-Fluor-6-octyloxy-3-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 39 S_c 40 I

Beispiel 6:

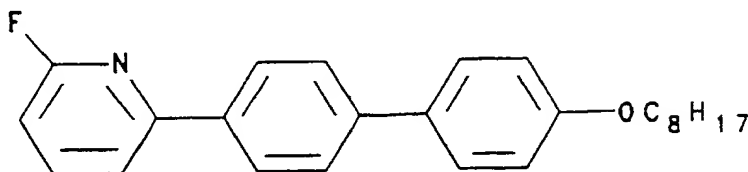
2-Fluor-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

24,00 g (66,60 mmol) 4-Brom-4'-octyloxybiphenyl in 500 ml Hexan und 160 ml Benzol werden mit 49 ml (78,70 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam bei 0°C unter Argon zu einer Lösung von 5,5 ml (60 mmol) 2,6-Difluorpyridin in 200 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach fünfstündiger Reaktionszeit bei 0°C wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und von festen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser

ERSATZBLATT

gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisation aus Hexan:Essigester = 8:2 werden 5,77 g 2-Fluor-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 148 S_x 149 S_c 150 S_A 162 I

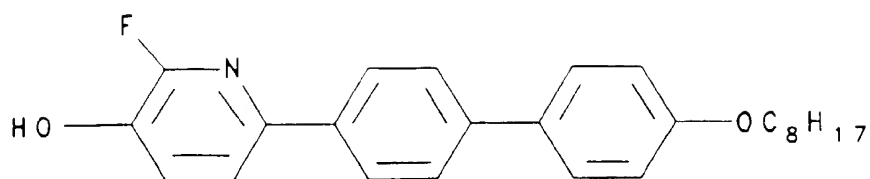
Beispiel 7:

2-Fluor-3-octyloxy-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin

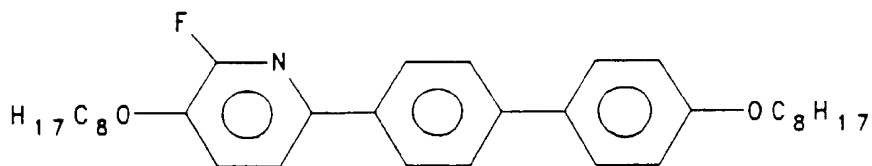
Darstellung nach Verfahren B:

Zu 5,00 g (13,25 mmol) 2-Fluor-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin (hergestellt wie in Beispiel 6 beschrieben) in 1000 ml Tetrahydrofuran werden bei -78° C 7,95 ml (15,90 mmol) einer 2 molaren Lithiumdiisopropylamidlösung in Tetrahydrofuran/Hexan/Ethylbenzol getropft und 4 h gerührt. Anschließend werden 5,98 (31,80 mmol) Triisopropylborat in 10 ml Tetrahydrofuran bei -78° C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 20 ml 10 %iger Salzsäure und 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchlorid gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 200 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, mit 40 ml 17,5 %iger Wasserstoffperoxidlösung 2 h bei 80°C gekocht und anschließend zwischen Wasser und Ether verteilt. Nach Waschen der Etherphase mit Natriumsulfatlösung und Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, zur Trockne eingeeengt und an Kieselgel mit Toluol:THF = 8:2 chromatographiert, wonach 1,7 g 2-Fluor-3-hydroxy-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin erhalten werden.

31



Zu 1,70 g (6,45 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 1,02 mol (6,45 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1,70 g (4,30 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin und 0,56 g (4,30 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach 18-stündiger Reaktionszeit wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und chromatographisch (Kieselgel/Dichlormethan) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,13 g 2-Fluor-3-octyloxy-6-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin erhalten.



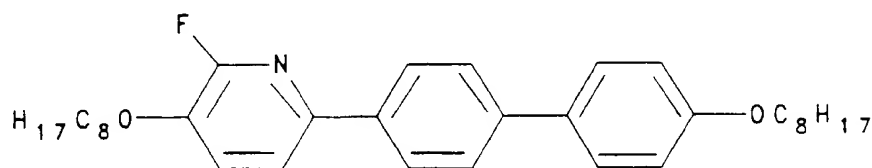
Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 144 S_x 167 S_c 208 I

Beispiel 8:

2-Fluor-3-octyloxy-6-[4-(4-octylphenyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 7.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

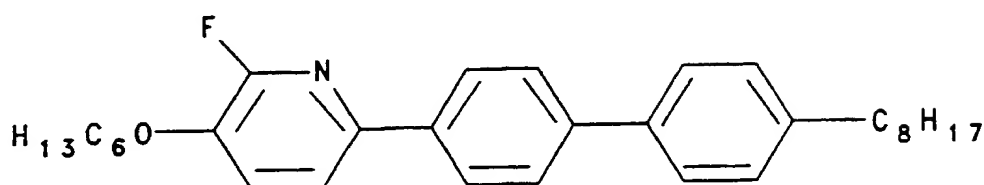
X 98 S₃ 122 S₂ 145 S_c 184 I

ERSATZBLATT

Beispiel 9:

2-Fluor-3-hexyloxy-6-[4-(4-octylphenyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 7.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 80 S₃ 142 S₂ 155 S_c 189 I

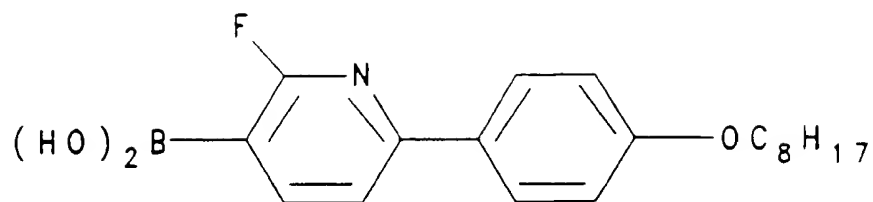
Beispiel 10:

2-Fluor-3,6-di(4-octyloxyphenyl)pyridin

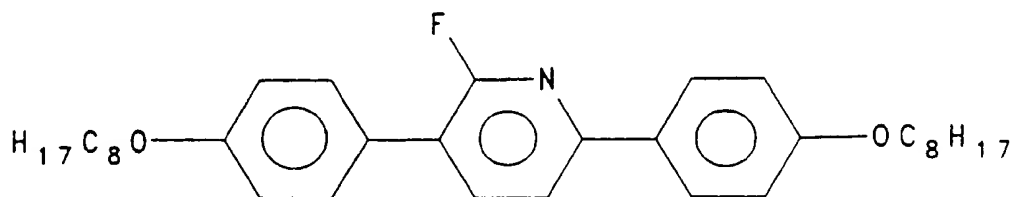
Darstellung nach Verfahren B:

8,00 ml (56,80 mmol) Diisopropylamin in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C eine Stunde mit 35,70 ml (56,80 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C werden 8,56 g (28,40 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben) in 1000 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 4 h bei -78°C gerührt. Anschließend werden 21,25 g (113,00 mmol) Triisopropylborat bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 100 ml 10 %iger Salzsäure und einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 7,70 g 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-boronsäure erhalten.

33



3,35 g (10,00 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-boronsäure in 45 ml Ethanol werden mit 2,85 g (10,00 mmol) 1-Brom-4-octyloxybenzol und 0,37 g (0,31 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 60 ml Benzol sowie 3,18 g (30,00 mmol) Natriumcarbonat in 12 ml Wasser 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verteilung des Reaktionsgemisches zwischen Wasser und Dichlormethan wird die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Nach Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 2,5 g 2-Fluor-3,6-di(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 105 S_c 176 N 182 I

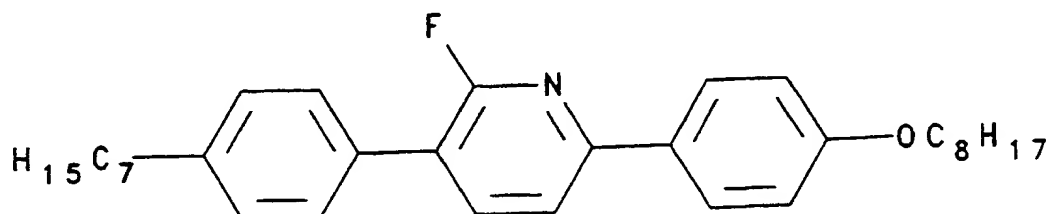
Diese Verbindung unterscheidet sich von der Beispielverbindung 7 durch die Stellung der Fluorpyridingruppe im Ringsystem. Die mittlere Stellung der Fluorpyridingruppe ist vorteilhaft, da die oben genannte Beispielverbindung im Vergleich zur Beispielverbindung 4 einen um 38° C niedrigeren Schmelzpunkt aufweist. Außerdem kann auch noch eine nematische Phase beobachtet werden und die S_c-Phasenbreite ist fast doppelt so groß.

ERSATZBLATT

Beispiel 11:

2-Fluor-3-(4-heptylphenyl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 10.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 58 S₃ 57 S₂ 65 S_c 157 N 164 I

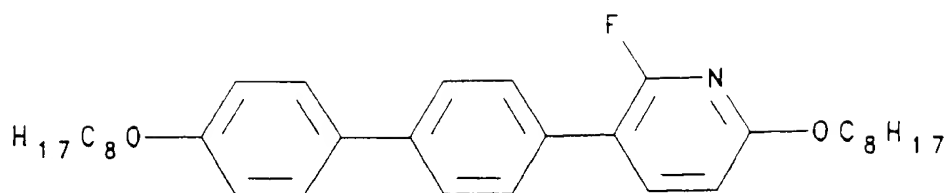
Beispiel 12:

2-Fluor-6-octyloxy-3-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

2,10 g (7,50 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-3-boronsäure (hergestellt wie in Beispiel 5 beschrieben) in 35 ml Ethanol werden mit 2,70 g (7,50 mmol) 4-Brom-4'-octyloxybiphenyl und 0,29 g (0,24 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in 46 ml Benzol sowie 2,5 g (23,40 mmol) Natriumcarbonat in 11 ml Wasser 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verteilung des Reaktionsgemisches zwischen Wasser und Dichlormethan wird die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,50 g 2-Fluor-6-octyloxy-3-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin erhalten.

35



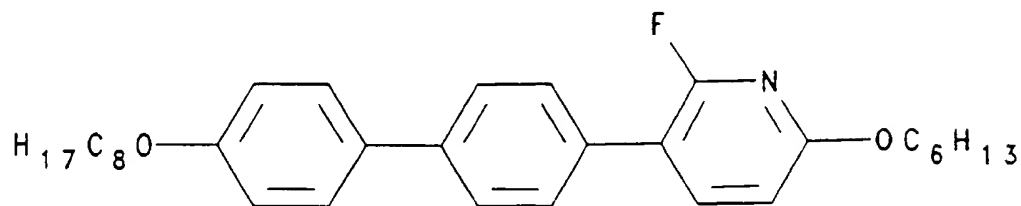
Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 87 S_x 116 S_c 158 S_A 163 I

Beispiel 13:

2-Fluor-6-hexyloxy-3-[4-(4-octyloxyphenyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 12.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 85 S₄ 93 S₃ 119 S_c 161 S_A 169 I

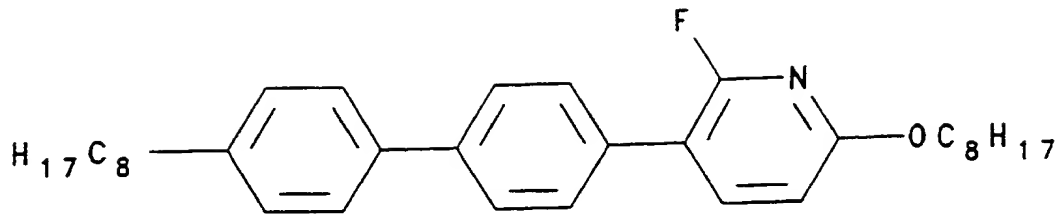
Beispiel 14:

2-Fluor-6-octyloxy-3-[4-(4-octylphenyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 12.

ERSATZBLATT

36



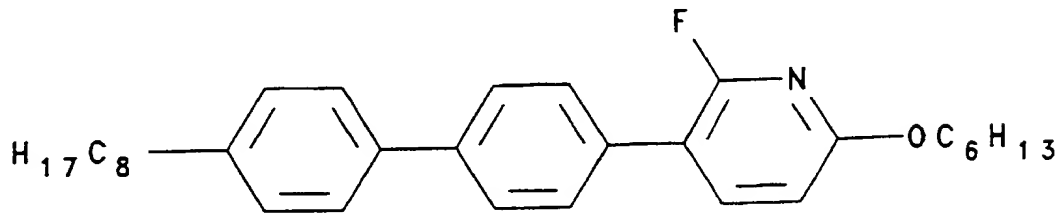
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 62 S_x 96 S_c 116 S_A 133 I

Beispiel 15:

2-Fluor-6-hexyloxy-[4-(4-octylphenyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 12.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 44 S₄ 92 S₃ 99 S_c 118 S_A 138 I

Die Tendenz der 2-Fluorpyridin-Verbindungen zur Ausbildung breiter S_c-Phasen wird durch die Beispiele 12 bis 15 verdeutlicht.

Beispiel 16:

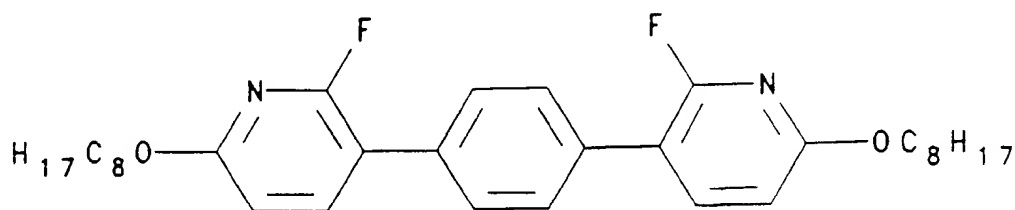
1,4-Di(2-Fluor-6-octyloxy-pyridin-3-yl)benzol

Darstellung nach Verfahren B:

ERSATZBLATT

37

0,87 g (3,7 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 2,00 g (7,4 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-pyridin-4-boronsäure (hergestellt wie in Beispiel 5 beschrieben), 0,56 g (0,46 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[O] und 5 g (46,1 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Benzol, 35 ml Ethanol und 20 ml Wasser werden 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verteilung des Reaktionsgemisches zwischen Wasser und Dichlormethan wird die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach Reinigung durch Chromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,55 g 1,4-Di(2-fluor-6-octyloxy-pyridin-3-yl)benzol erhalten.



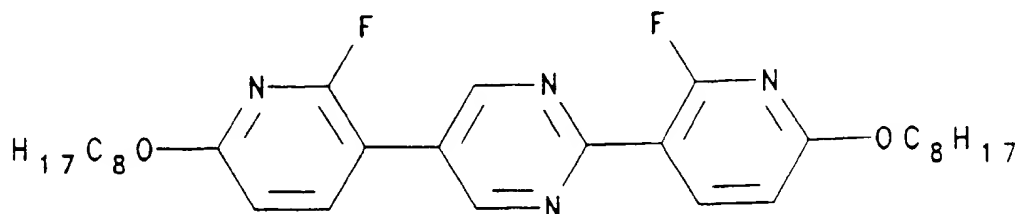
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 91 S_A 95 I

Beispiel 17:

2,5 Di(2-fluor-6-octyloxy-pyridin-3-yl)pyrimidin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 16.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 91 S_C 110 S_A 116 I

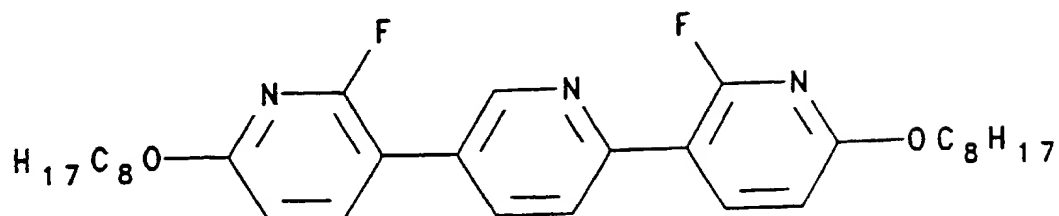
ERSATZBLATT

38

Beispiel 18:

2,5-Di(2-fluor-6-octyloxy-pyridin-3-yl)pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 16.



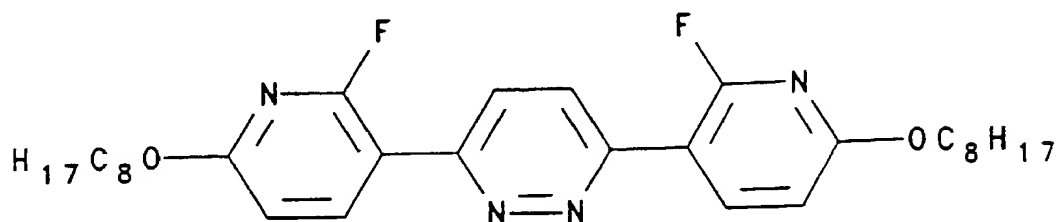
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 65 S_c 85 S_A 104 I

Beispiel 19:

3,6-Di(2-fluor-6-octyloxy-pyridin-3-yl)pyridazin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 16.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 100 S_c 127 N 128 I

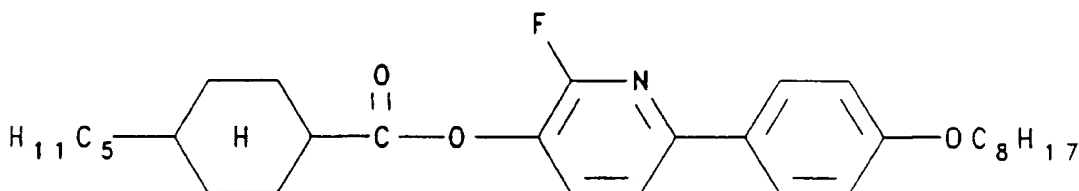
ERSATZBLATT

Beispiel 20:

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ester

Darstellung nach Verfahren B:

0,29 g (0,91 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben) 0,19 g (0,91 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,16 g (0,91 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,01 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 10 ml Methylenchlorid 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockne, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester (8:2)) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,19 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ester erhalten.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 62 S₂ 72 S_c 137 N 184 I

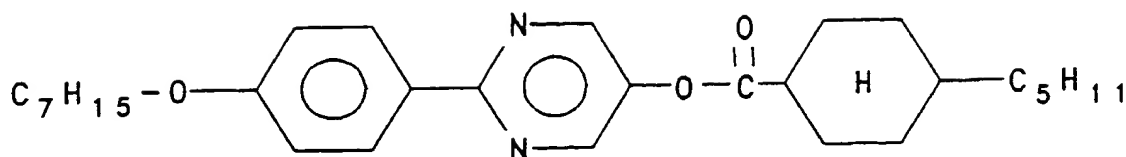
Dieses Beispiel belegt, daß Verbindungen mit der erfindungsgemäßen Struktureinheit hervorragende flüssigkristalline Eigenschaften, insbesondere eine breite smektische C und eine breite nematische Phase aufweisen.

Im Vergleich zur Pyrimidinverbindung

Phasenfolge: X 76 S_c 115 S_A 190 N 207 I

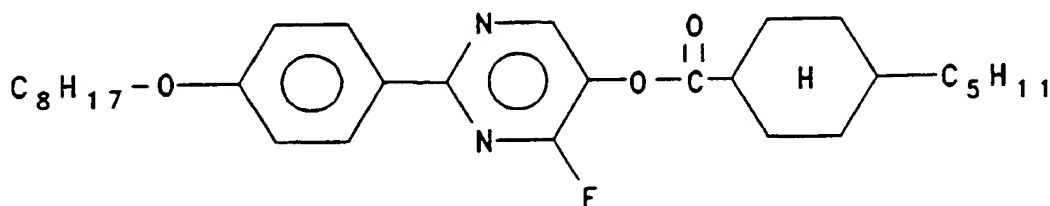
ERSATZBLATT

40



weist die erfindungsgemäße Verbindung einen um 14°C niedrigeren Schmelzpunkt, eine wesentlich breitere nematische Phase und eine breitere S_C -Phase auf.

Im Vergleich zur Fluor-pyrimidinverbindung



Phasenfolge: X 60 S_C 67 N 188 I

weist die erfindungsgemäße Verbindung eine wesentlich breitere smektische C Phase auf.

Beispiel 21:

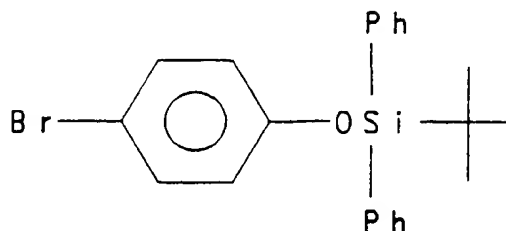
trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(2-fluor-3-octylpyridin-6-yl)phenyl]ester

Darstellung nach Verfahren B:

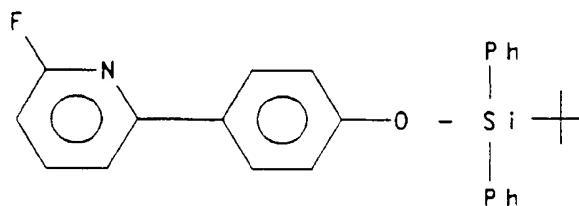
Zu 35,24 g (130,0 mmol) tert.-Butyl-chlor-diphenylsilan und 11,25 g (65,0 mmol) 4-Bromphenol in 150 ml Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 11,06 g (162,5 mmol) Imidazol in 30 ml Dimethylformamid getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 1000 ml 5 %ige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, zweimal mit 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) werden

ERSATZBLATT

23,40 g 4-Bromphenyl-tert.-butyl-diphenylsilylether erhalten.

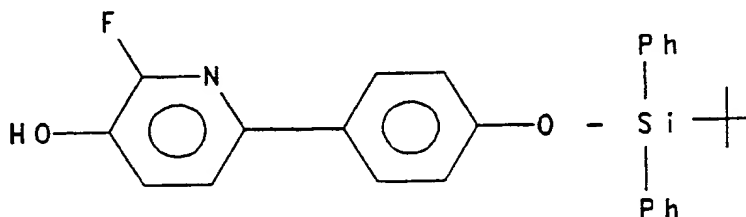


22,61 g (55,0 mmol) 4-Bromphenyl-tert.-butyl-diphenylsilylether in 40 ml Benzol und 35 ml (55,0 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan werden unter Argon über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend langsam bei 0°C unter Argon zu 4,50 ml (50,0 ml) 2,6-Difluorpyridin in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach dreistündiger Reaktionszeit bei 0°C wird mit Natriumchloridlösung versetzt, in Ether aufgenommen, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, vom Lösungsmittel befreit und chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 9:1) gereinigt. Es werden 6,80 g 6-(4-tert.-Butyldiphenylsilyloxyphenyl)-2-fluorpyridin erhalten.

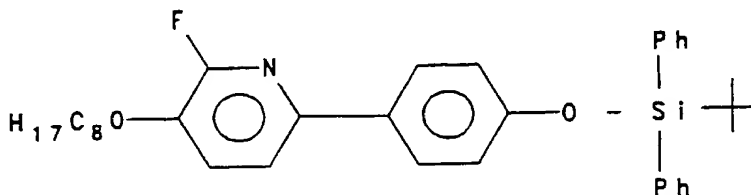


4,46 ml (31,8 mmol) Diisopropylamin in 55 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 1 h mit 20 ml (31,8 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C werden 6,80 g (15,9 mmol) 2-Fluor-6-(4-tert.-butyl-diphenylsilyloxyphenyl)pyridin in 500 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 4 h bei -78°C gerührt. Anschließend werden 11,9 g (63,25 mmol) Triisopropylborat in 30 ml Tetrahydrofuran bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 8 ml Essigsäure:Wasser = 4:1 und Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 300 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit

50 ml einer 17,5 %igen Wasserstoffperoxidlösung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit Natriumchloridlösung, Extraktion mit Ether, Waschen der organischen Phase mit Natriumsulfitlösung und Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Einengen zur Trockne und chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) werden 3,58 g 6-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-2-fluor-3-hydroxypyridin erhalten.

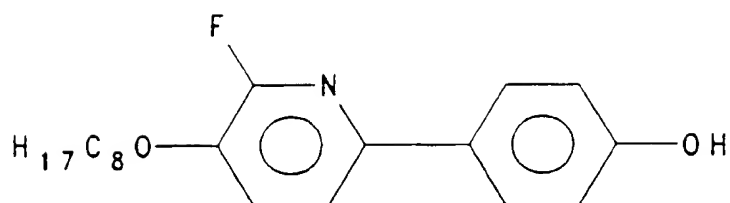


Zu 3,47 g (13,35 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 2,30 g (13,35 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 3,58 g (8,10 mmol) 6-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-2-fluor-3-hydroxypyridin und 1,70 g (13,35 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 95:5) gereinigt, wobei 4,43 g 6-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-2-fluor-3-octyloxy-pyridin erhalten werden.

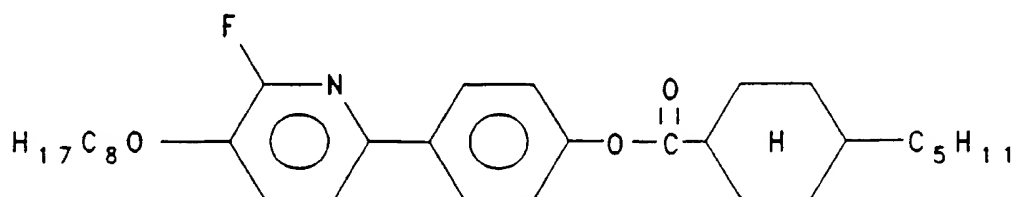


4,30 g (8,00 mmol) 6-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-2-fluor-3-octyloxy-pyridin werden in 16 ml einer 1-molaren Tetrabutylammoniumfluoridlösung in Tetrahydrofuran in 50 ml Tetrahydrofuran 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne eingeeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) gereinigt. Es werden 2,16 g 2-Fluor-6-(4-hydroxy-phenyl)-3-octyloxy-pyridin erhalten.

43



1,11 g (3,50 mmol) 2-Fluor-6-(4-hydroxyphenyl)-3-octyloxy-pyridin, 0,72 g (3,50 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,69 g (3,50 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,02 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 20 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockne, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) und Umkristallisation aus n-Hexan werden 1,00 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(2-fluor-3-octylpyridin-6-yl)phenyl)]ester erhalten.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 75 S_x 91 S_c 162 N 188 ← I

Beispiel 22:

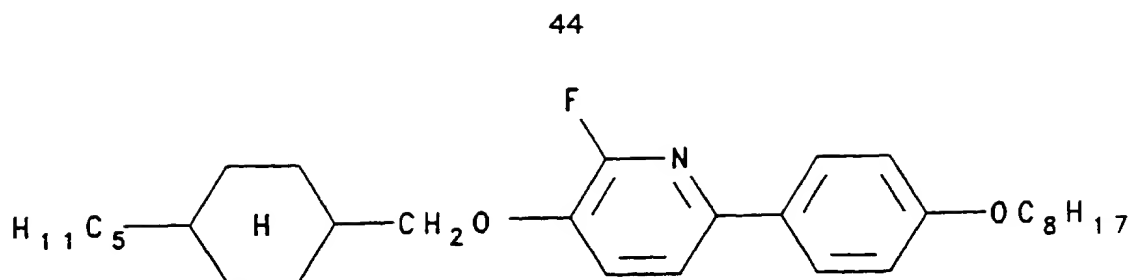
2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)-3-trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

Analog Beispiel 3 werden aus 1,85 g (7,05 mmol) Triphenylphosphin, 1,23 g (7,05 mmol) Azodicarbonsäurediethylester, 1,5 g (4,70 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben) und 0,86 g (4,70 mmol) trans-4-Pentylcyclohexylmethanol in 30 ml Tetrahydrofuran 0,87 g 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)-3-(trans-4-pentylcyclohexylmethoxy)pyridin erhalten.

Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

ERSATZBLATT



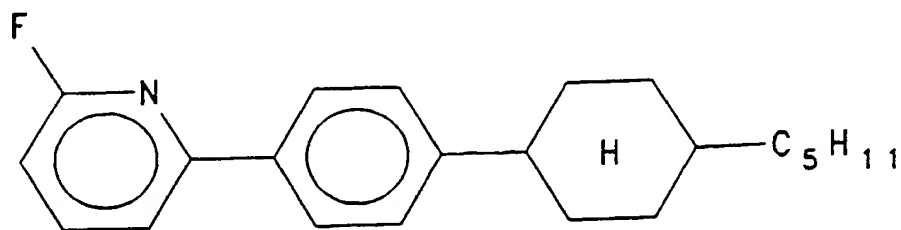
X 79 S_c 150 S_A 155 N 158 I

Beispiel 23:

2-Fluor-3-octyloxy-6-[trans-4-pentylcyclohexyl] pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

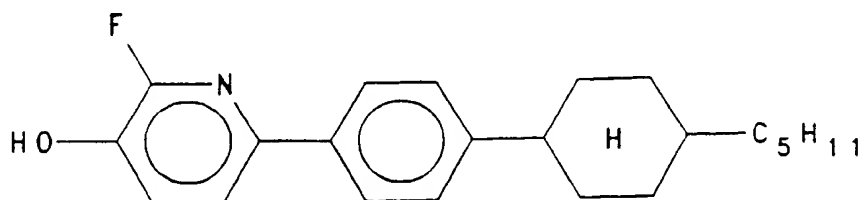
12,48 g (40,40 mmol) 4-(Trans-4-pentylcyclohexyl)brombenzol in 30 ml Benzol werden mit 25,20 ml (40,40 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan unter Argon 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam bei 0°C unter Argon zu einer Lösung von 4,20 g (36,70 mmol) 2,6-Difluorpyridin in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach einstündiger Reaktionszeit bei 0°C wird zwischen Ether und Natriumchloridlösung verteilt, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung werden 0,94 g 2-Fluor-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin erhalten.



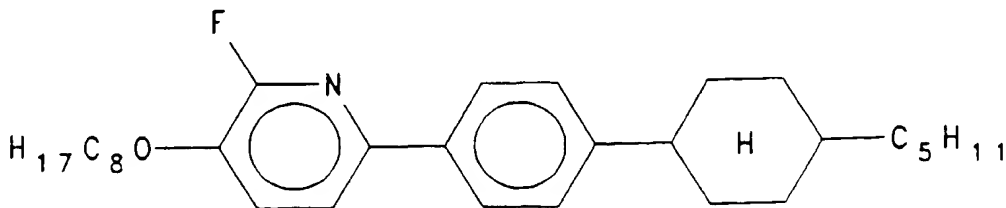
0,49 ml (3,50 mmol) Diisopropylamin in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C eine Stunde mit 2,20 ml (3,50 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C werden 0,94 g (2,90 mmol) 2-Fluor-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin in 120 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 4 h bei -78°C gerührt. Anschließend werden 1,31 g (6,96 mmol) Triisopropylborat bei -78°C

ERSATZBLATT

zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 4,40 ml 10%iger Salzsäure und einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 8,80 ml einer 17,5%igen Wasserstoffperoxidlösung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit Natriumchloridlösung, Extraktion mit Ether, Waschen der organischen Phase mit Natriumsulfitlösung und Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Einengen zur Trockne und chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 9:1) werden 0,31 g 2-Fluor-3-hydroxy-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin erhalten.



Zu 0,39 g (1,50 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,26 g (1,50 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,31 g (0,91 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-[4-trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin und 0,19 g (1,50 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 9:1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 0,20 g 2-Fluor-3-octyloxy-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

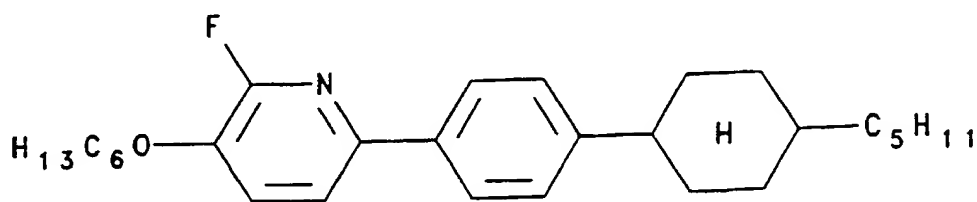
X 77 S_C 137 S_A 150 N 161 I

Verbindungen dieses Typs sind besonders vorteilhaft, da sie neben einem niedrigen Schmelzpunkt alle für ferroelektrische Mischungen notwendigen Phasen aufweisen.

Beispiel 24:

2-Fluor-3-hexyloxy-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 23.



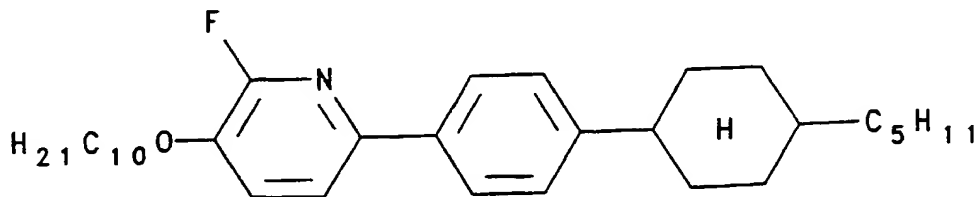
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 80 S₃ 84 S_C 137 S_A 148 N 168 I

Beispiel 25:

3-Decyloxy-2-fluor-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 23.



ERSATZBLATT

47

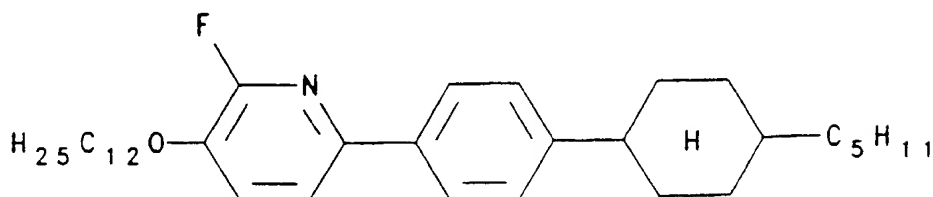
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 76 S_c 133 S_A 151 N 156 I

Beispiel 26:

3-Dodecyloxy-2-fluor-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 23.



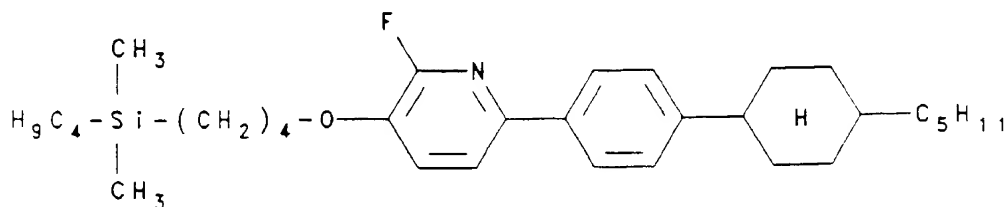
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 80 S_c 127 S_A 148 N 150 I

Beispiel 27:

3-[4-(Butyldimethylsilyl)butyloxy]-2-fluor-6-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 23.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 61 S_c 91 S_A 102 I

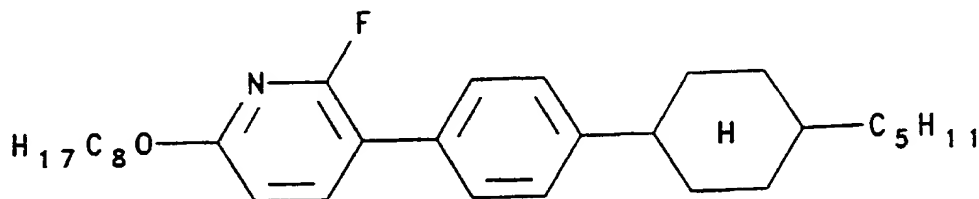
ERSATZBLATT

Beispiel 28:

2-Fluor-6-octyloxy-3-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

Analog Beispiel 5 werden aus 2,27 g (7,4 mmol) 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol, 2,00 g (7,4 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-3-pyridinboronsäure, 0,28 g (0,23 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium [O] und 2,5 g (23,1 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Benzol, 35 ml Ethanol und 10 ml Wasser 2,0 g 2-Fluor-6-octyloxy-3-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]pyridin erhalten.



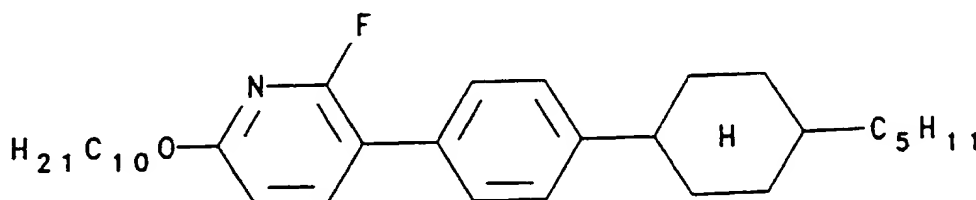
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 78 S_A 110 N 117 I

Beispiel: 29

6-Decyloxy-2-fluor-3-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 28.



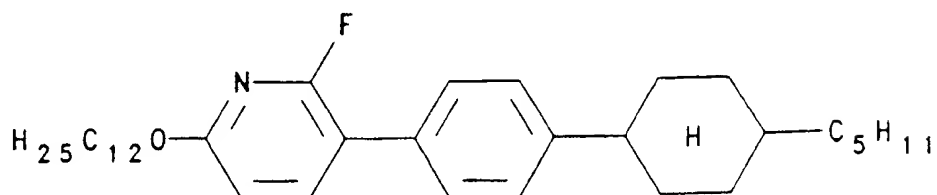
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 64 S_A 108 N 112 I

Beispiel 30:

6-Dodecyloxy-2-fluor-3-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 28.



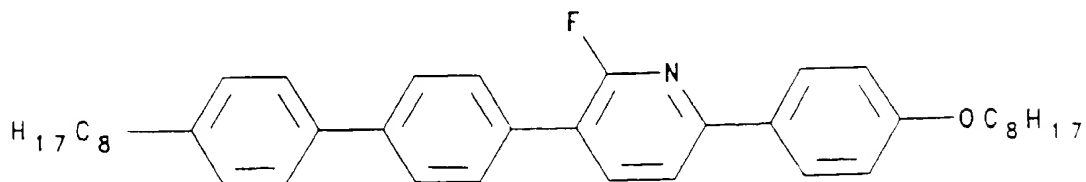
Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 62 S_A 104 N 107 I

Beispiel 31:

2-Fluor-3-[4-(4-octylphenyl)phenyl]-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 10.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

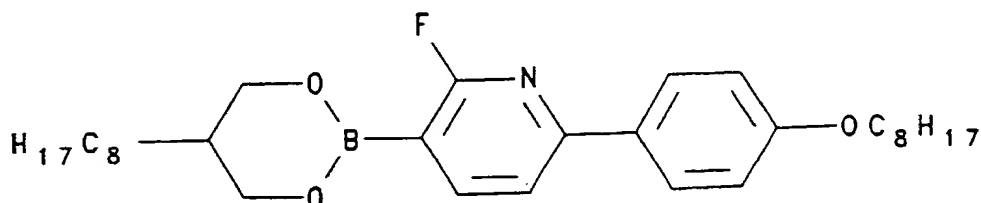
X 73 S_x 173 S_c 273 S_A 275 N 281 I

Beispiel 32:

2-Fluor-3-(5-octyl-1,3-dioxaborinan-2-yl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

1,00 g (3,00 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-boronsäure (hergestellt wie in Beispiel 10 beschrieben), 0,56 g (3,00 mmol) 2-Octylpropan-1,3-diol und 1,50 g Natriumsulfat in 30 ml Tetrahydrofuran werden 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Natriumsulfat abfiltriert, eingeeengt und aus Hexan umkristallisiert. Es werden 1,24 g 2-Fluor-3-(5-octyl-1,3-dioxaborinan-2-yl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 91 S_c 127 N 142 I

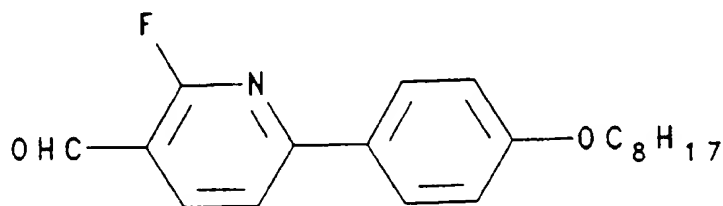
Beispiel 33:

2-Fluor-3-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin

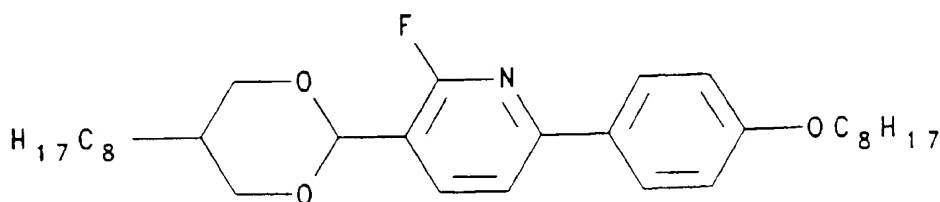
Darstellung nach Verfahren B:

2,55 ml (18,2 mmol) Diisopropylamin in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C eine Stunde mit 11,4 ml (18,2 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan gerührt. Nach Zugabe von 170 ml Tetrahydrofuran und Abkühlen auf -78°C werden 3,64 g (12,1 mmol) 2-Fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben) in 90 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 4 h bei -78°C gerührt. An-

schließlich werden 1,86 ml (24,2 mmol) N,N-Dimethylformamid bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird auf Natriumchloridlösung gegossen, mit Ether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/CH₂Cl₂) werden 2,20 g 2-Fluor-3-formyl-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



2,20 g (6,68 mmol) 2-Fluor-3-formyl-6-(4-octyloxy-phenyl)pyridin, 1,26 g (6,68 mmol) 2-Octylopropan-1,3-diol, 0,02 g (0,10 mmol) p-Toluolsulfonsäure und 3,00 g Natriumsulfat werden in 100 ml Toluol 68 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,14 ml (1,00 mmol) Triethylamin zugegeben, vom Natriumsulfat abfiltriert, eingeeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester=9:1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,40 g 2-Fluor-3-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

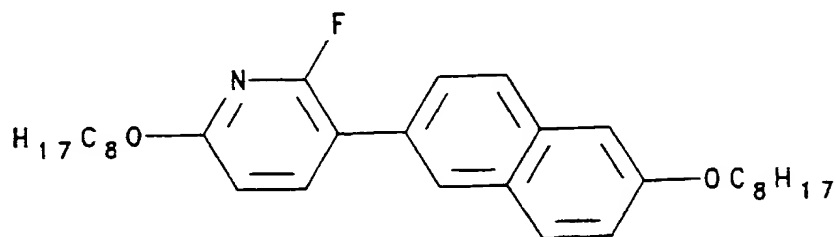
X 86 S_c 103 N 146 I

Beispiel 34:

2-Fluor-6-octyloxy-3-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)-pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

Analog Beispiel 5 werden aus 2,48 g (7,4 mmol) 2-Fluor-6-octyloxy-pyridin-3-boronsäure, 0,28 g (0,23 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium [0] und 2,5 g (23,1 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Benzol, 35 ml Ethanol und 10 ml Wasser 2,00 g 2-Fluor-6-octyloxy-3-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin erhalten.



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge

X 58 S_A 86 I

Beispiel 35:

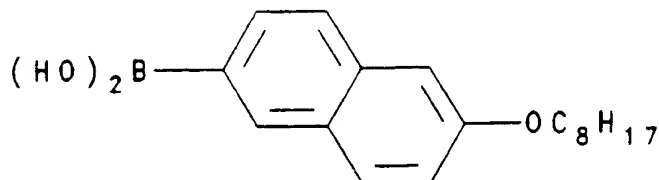
2-Fluor-3-octyloxy-6-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin

Darstellung nach Verfahren B:

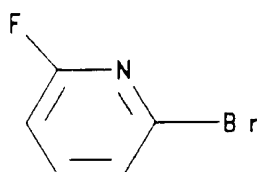
Aus 2,4 g (99,0 mmol) Magnesium und 30 g (89,6 mmol) 2-Brom-6-octyloxynaphthalin in 250 ml Tetrahydrofuran werden in 3 h bei 55° C die Lösung der Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf -78° C abgekühlten Lösung von 41,36 ml (179,2 mmol) Triisopropylborat in 100 ml Tetrahydrofuran getropft und über Nacht gerührt wird. Anschließend werden 130 ml 10 %ige Salzsäure zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit

53

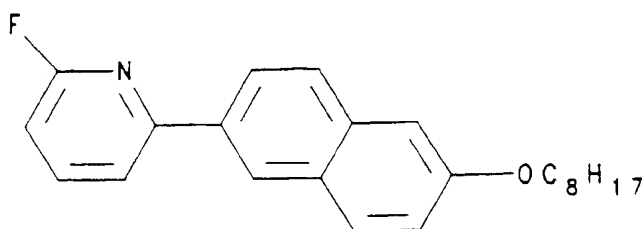
Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und aus Hexan umkristallisiert, wonach 14,5 g 6-Octyloxynaphthalin-2-boronsäure erhalten werden.



100 g (422,10 mmol) 2,6-Dibrompyridin, 36,79 g (633,15 mmol) Kaliumfluorid und 11,16 g 18-Krone-6 werden in einer Destillationsapparatur unter Vakuum (200 mbar) auf 190° C erhitzt und das Reaktionsprodukt abdestilliert. Nach erneuter destillativer Reinigung werden 43,90 g 2-Brom-6-fluorpyridin mit einem Siedepunkt von 70° C bei 15 mbar erhalten.



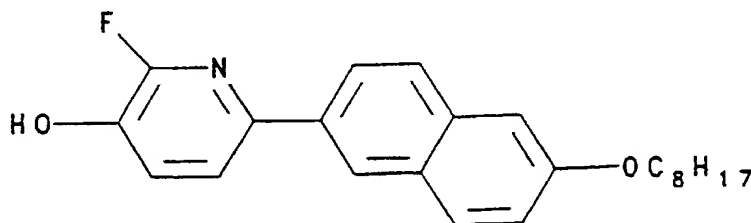
8,51 g (50 mmol) 2-Brom-6-fluorpyridin, 14,5 g (50 mmol) 6-Octyloxynaphthalin-2-boronsäure, 1,73 g (1,5 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium [O] und 10,6 g (100 mmol) Natriumcarbonat werden in 375 ml Benzol, 250 ml Ethanol und 125 ml Wasser 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 9:1) gereinigt. Es werden 12,08 g 2-Fluor-6-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin erhalten.



1,08 g (10,68 mmol) Diisopropylamin in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 0° C 1 h mit 6,7 mol (10,68 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan gerührt.

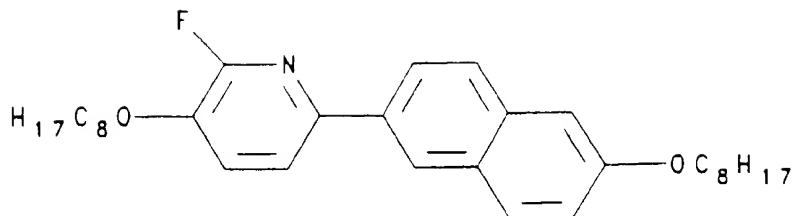
ERSATZBLATT

Nach Abkühlen auf -78°C werden 2,50 g (7,12 mmol) 2-Fluor-6-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin in 250 ml Tetrahydrofuran zugetropft und 4 h bei -78°C gerührt. Anschließend werden 3,3 ml (14,24 mmol) Triisopropylborat bei -78°C zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 50 ml konzentrierter Ammoniumchloridlösung und 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 70 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 25 ml einer 17,5 %igen Wasserstoffperoxidlösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit Natriumchloridlösung, Extraktion mit Ether, Waschen der organischen Phase mit Natriumsulfatlösung und Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat, Filtration, Einengen zur Trockne und chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan:Essigester = 7:3) werden 1,55 g 2-Fluor-3-hydroxy-6-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin erhalten.



Zu 1,60 g (6,11 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 1,06 g (6,11 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1,50 g (4,08 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(6-octyloxy-naphthalin-2-yl)pyridin und 0,80 g (6,11 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan:EE = 9:1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt, wobei 1,74 g 2-Fluor-3-octyloxy-6-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin erhalten werden.

55



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

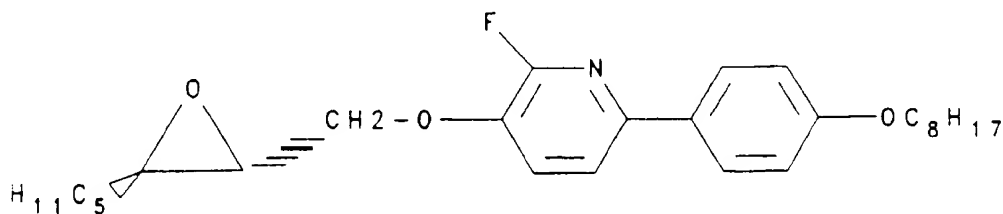
X 105 S₂ 95 S_c 136 I

Beispiel 36:

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ether

Darstellung nach Verfahren B:

Zu 0,67 g (2,55 mmol) Triphenylphosphin in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 0° C 0,44 g (2,55 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,54 g (1,70 mmol) 2-Fluor-3-hydroxy-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin (hergestellt nach Beispiel 3) und 0,25 g (1,70 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiranyl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan:Essigester (8:2) ergibt 0,28 g [(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ether mit $[\alpha]_D^{20}$ (2,4 % in CH₂Cl₂) = -15,75°.



Die Verbindung zeigt folgende Phasenfolge:

X 86 S_c 99 I

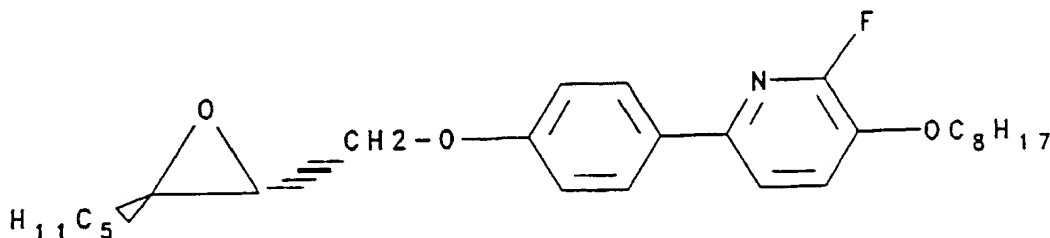
ERSATZBLATT

Beispiel 37:

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[4-(2-fluor-3-octyloxy-pyridin-6-yl)phenyl]ether

Darstellung nach Verfahren B:

Zu 1,37 g (5,25 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 0° C 0,91 g (5,25 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei 0° C gerührt. Anschließend werden 1,11 g (3,50 mmol) 2-Fluor-6-(4-hydroxyphenyl)-3-octyloxy-pyridin (hergestellt wie in Beispiel 21 beschrieben) und 0,75 g (5,25 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan:Essigester = 8:2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan ergibt 0,85 g [(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[4-(2-fluor-3-octyloxy-pyridin-6-yl)phenyl]ether mit $[\alpha]_D^{20}$ (2,6 % in CH_2Cl_2) = -18,01°



Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 93 S_c 113 I

Beispiel 38:

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[2-fluor-6-(4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl)pyridin-3-yl]-ether

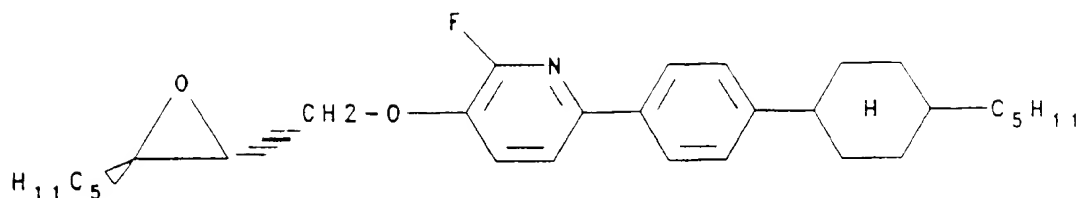
Die Darstellung erfolgt analog Beispiel 37:

$[\alpha]_D^{20}$ (2,3 % in CH_2Cl_2) = -12,15

Die Verbindung zeigt die Phasenfolge:

X 103 S_c 132 S_A 151 N 163 I

57



Anwendungsbeispiel 1:

a) Eine ferroelektrische Mischung, die aus den Komponenten

5-Octyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyrimidin	22,8 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-butyloxyphenyl)pyrimidin	24,0 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-decyloxyphenyl)pyrimidin	19,2 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin	10,5 Mol-%
trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure- (4'-(5-decylpyrimidin-2-yl))phenylester	13,5 Mol-%
((2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl)methyl-(2-fluor- 6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl)ether	10,0 Mol-%

besteht, zeigt folgende flüssigkristallinen Phasenbereiche:

S^*_c 87 N 101 I

Sie weist bei einer Temperatur von 20° C eine spontane Polarisation von 9,5 nC/cm² auf und schaltet bei einer Feldstärke von 10 V/μm mit einer Schaltzeit von 350 μs.

b) Im Vergleich dazu weist eine bekannte flüssigkristalline Mischung (DE 38 31 226.3), die sich von der obengenannten Mischung nur dadurch unterscheidet, daß sie keinen Dotierstoff enthält, folgende Phasenbereiche auf.

X 9 S_c 84 S_A 93 N 105 I

Diese Mischung belegt, daß mit den erfindungsgemäßen Verbindungen schnell schaltende ferroelektrische Mischungen herstellbar sind.

ERSATZBLATT

Anwendungsbeispiel 2:

a) Eine Mischung, die aus den Komponenten

5-Octyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyrimidin	16,4 Mol-%
5-Octyloxy-2-(4-decyloxyphenyl)pyrimidin	10,9 Mol-%
5-Decyl-2-(4-hexyloxyphenyl)pyrimidin	10,6 Mol-%
5-Octyl-2-(4'-(7''-cyclopropylheptyloxy)- carbonyloxy-phenyl)-pyrimidin	11,0 Mol-%
5-(8'''-Cyclopropyloctyloxy)-2-(4''-trans- pentyl-cylcohexyl-4'phenyl)-pyrimidin	12,7 Mol-%
trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure 4'-(8''-cyclopropyloctyl)-pyrimidin-2-yl- phenylester	7,8 Mol-%
5-(5''-Cyclopropylpentyloxy-2-(4'-hexyloxy- phenyl)-pyrimidin	11,7 Mol-%
((2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl)methyl-(4- (2-fluor-3-octyoxypyridin-6-yl)phenyl)ether	10 Mol-%

besteht, zeigt folgende flüssigkristalline Phasenbereiche:

 S^*_c 70 N* 84 I

Sie weist bei einer Temperatur von 25° C eine spontane Polarisierung von 2,7 nC/cm² auf.

b) Im Vergleich dazu weist die flüssigkristalline Mischung, die sich von der oben genannten Mischung nur dadurch unterscheidet, daß sie keinen Dotierstoff enthält, folgende Phasenbereiche auf.

X -13 S_c 65 S_A 70 N 86 I

Die Anwendungsbeispiele 1 und 2 belegen zudem, daß die Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindungen zu einer Erhöhung des S_c-Phasenbereiches führt.

Anwendungsbeispiel 3

Eine Mischung besteht aus

30 Mol-% trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-[2-fluor-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin-3-yl]ester

Komponente A

70 Mol-% 4-Ethyl-2-fluoro-4-[2-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-ethyl]-biphenyl

Komponente B

und weist einen Klärpunkt von 131 °C auf und kristallisiert bei -23 °C.

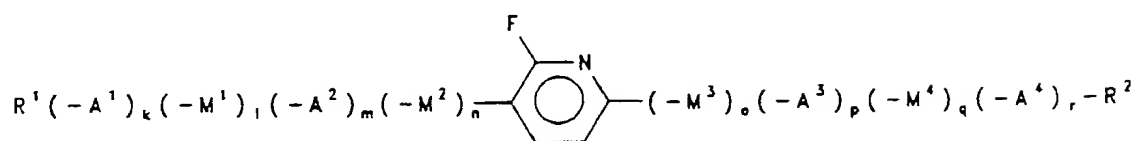
Im Vergleich dazu weist die Komponente B folgende Phasenumwandlungen auf:

X 24 S_B (13) N 103,4 I

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Komponente führt zu einer Erniedrigung des Kristallisationspunktes und zu einer Erhöhung des nematischen Phasenbereichs. Dieses Beispiel belegt, daß die erfindungsgemäßen Komponenten besonders gut geeignet sind, den nematischen Bereich von Flüssigkristallen zu verbreitern. Hervorzuheben ist ferner, daß die Verbindung in diesem Beispiel die dielektrische Anisotropie der Mischung verkleinert.

Patentansprüche

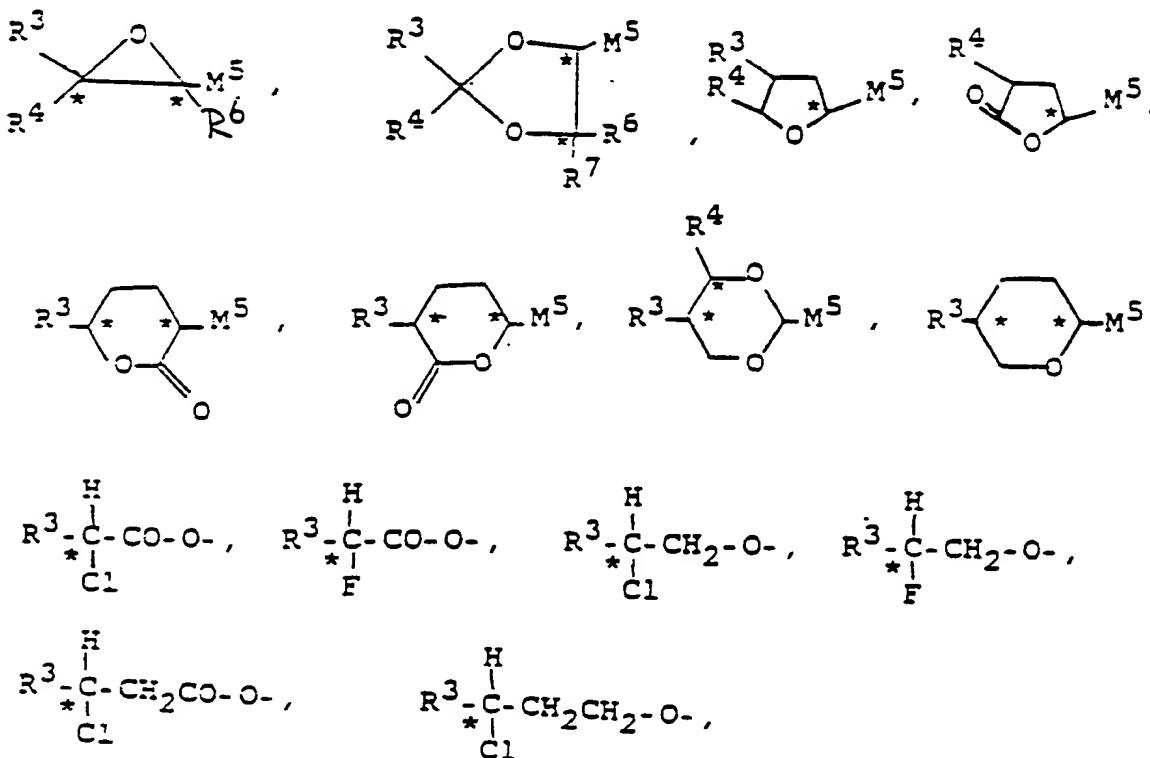
1. Fluorpyridinverbindung der allgemeinen Formel I

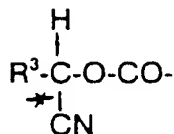
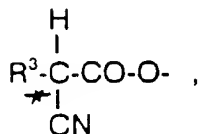
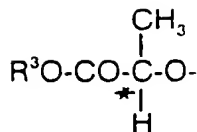
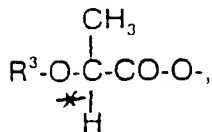


(1)

in der die Symbole folgende Bedeutung haben

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, NCS, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$ oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch F, Cl, Br oder CN substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:





A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2.]octan-1,4diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M¹, M², M³, M⁴ gleich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH- oder -C≡C-;

R³, R⁴, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder R³ und R⁴ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn als Substituenten an ein Dioxolan System gebunden;

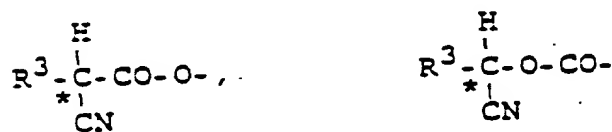
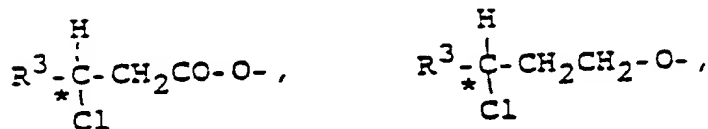
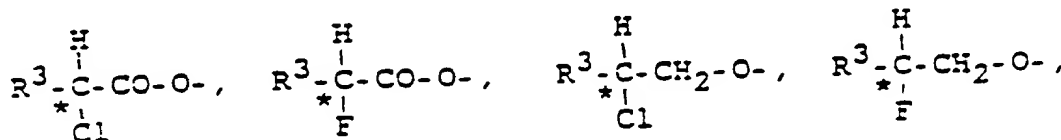
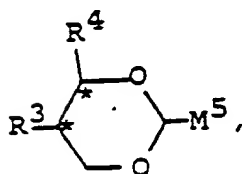
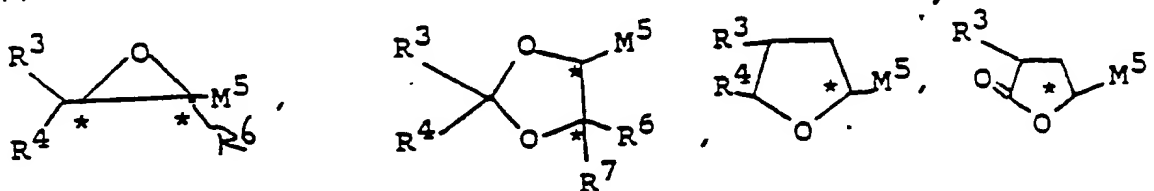
M⁵ -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung

k, l, m, n, o, p, q, r Null oder Eins, unter der Bedingung, daß die Summe k+m+p+r kleiner 4 und größer Null ist.

2. Fluorpyridinverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindungen der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben

R¹, R² unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit

oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH=CH-, -C≡C-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



A¹, A², A³, A⁴ gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M¹, M², M³, M⁴ gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-,
-O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH- oder -C≡C-;

R³, R⁴, R⁶, R⁷ unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl

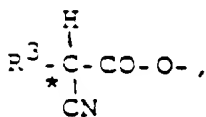
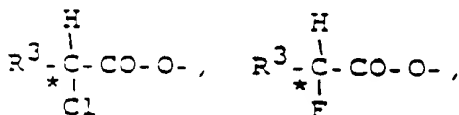
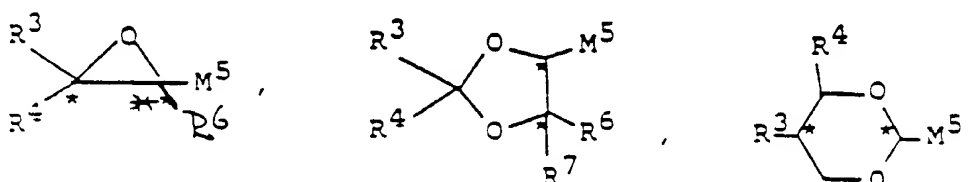
ERSATZBLATT

mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch $-(CH_2)_4$ - oder $-(CH_2)_5$ - wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

M^5 $-CH_2-O-$, $-CO-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CO-$ oder eine Einfachbindung.

3. Fluorpyridinverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindung der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine $-CH_2$ -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-$, oder $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



A^1 , A^2 , A^3 , A^4 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 gleich oder verschieden $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH=CH-$;

R^3 , R^4 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

M^5 $-CH_2-O-$, $-CO-O-$, $-O-CH_2-$, $-O-CO-$ oder eine Einfachbindung.

4. Fluorpyridinverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindung der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben:
 R^1 , R^2 sind unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine $-CH_2-$ -Gruppe durch $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ ersetzt sein kann, oder die chirale Gruppe



A^1 , A^2 , A^3 , A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3 Dioxaborinan-2,5-diyl;

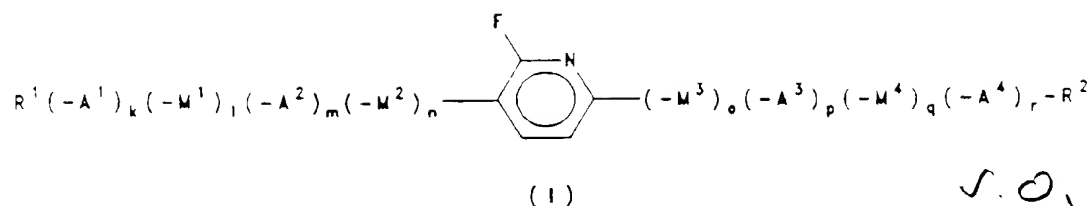
M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind gleich oder verschieden $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-OCH_2-$ oder $-CH_2-O-$;

R^3 , R^4 , R^6 sind unabhängig voneinander H oder ein geradkettiges Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen;

M^5 ist $-CH_2-O-$ oder $-CO-O-$.

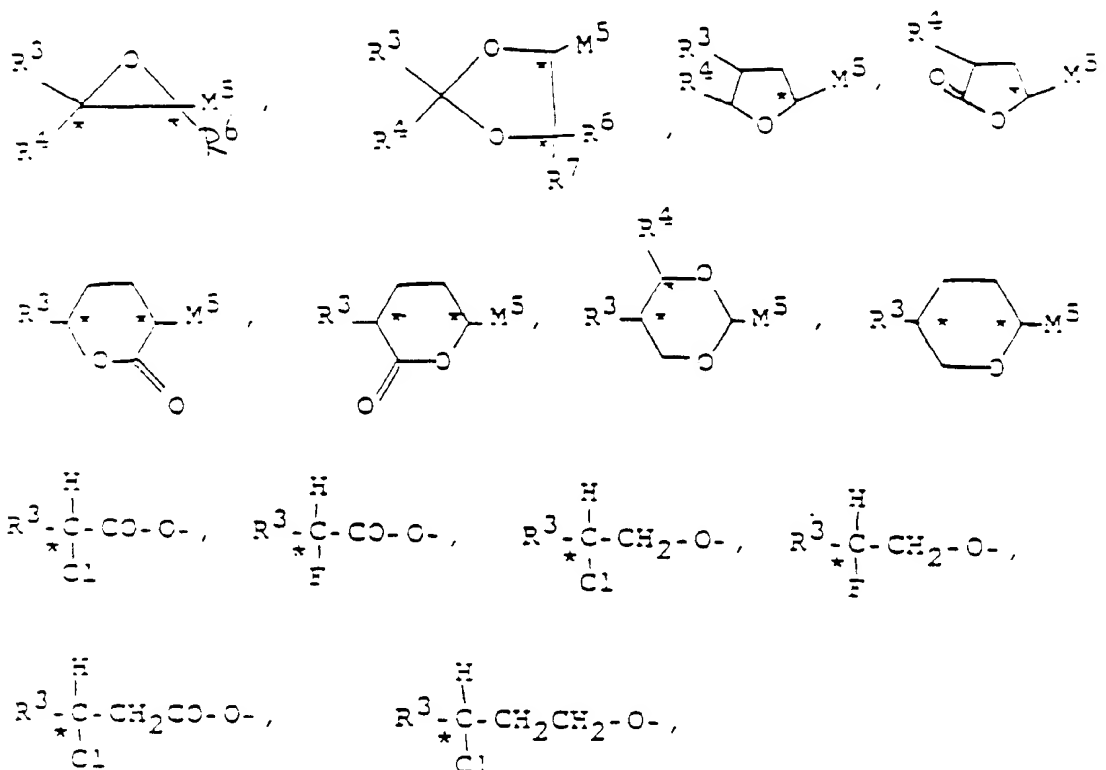
5. Ferroelektrische Flüssigkristallmischungen, bestehend aus mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthalten

65



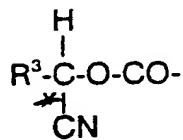
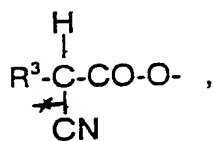
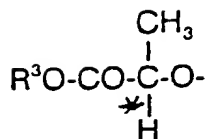
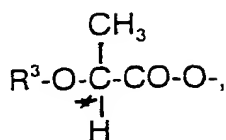
in der die Symbole folgende Bedeutung haben

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, Cl, CN, NCS, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$ oder
 gesättigtes oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit
 1 bis 16 Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen
 durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$,
 oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome
 des Alkylrestes durch F, Cl, Br oder CN substituiert sein können, oder eine der
 nachfolgenden chiralen Gruppen:



ERSATZBLATT

66



A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2.]octan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1, M^2, M^3, M^4 gleich oder verschieden -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-S-, -S-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH- oder -C≡C-;

R^3, R^4, R^6, R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn als Substituenten an ein Dioxolan System gebunden;

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung

k, l, m, n, o, p, q, r Null oder Eins, unter der Bedingung, daß die Summe $k+m+p+r$ kleiner 4 und größer Null ist.

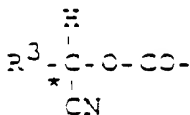
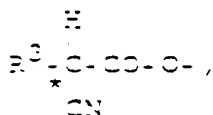
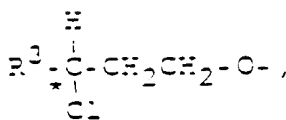
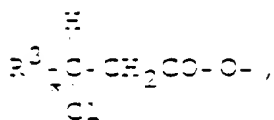
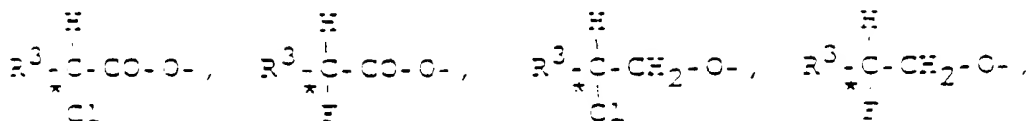
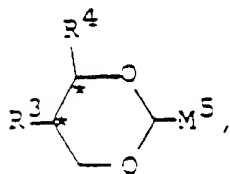
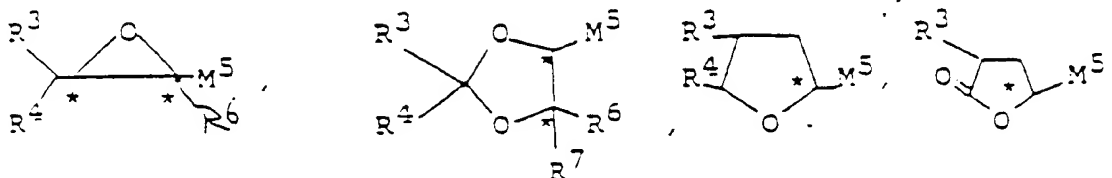
6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindungen der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben

R^1, R^2 unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH=CH-, -C≡C-,

ERSATZBLATT

67

\triangle oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



A^1 , A^2 , A^3 , A^4 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl Naphthalin-2,6-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 gleich oder verschieden $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

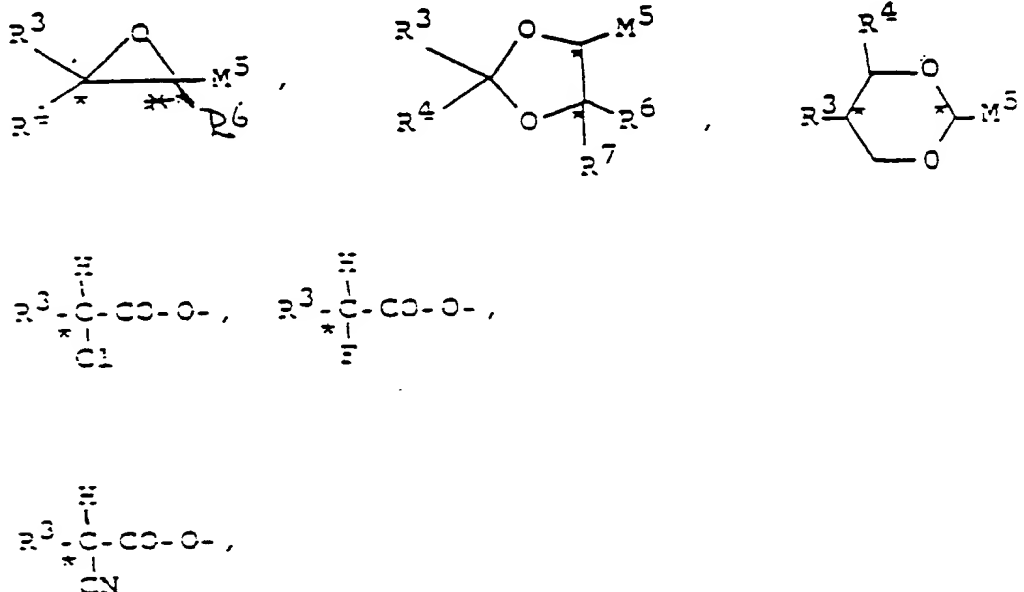
R^3 , R^4 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$ wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

ERSATZBLATT

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung.

7. Flüssigkristallmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindung der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, F, CN oder geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder eine der nachfolgenden chiralen Gruppen:



A^1 , A^2 , A^3 , A^4 gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

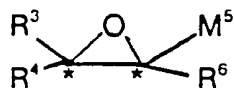
M^1 , M^2 , M^3 , M^4 gleich oder verschieden -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH=CH-;

R^3 , R^4 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder R^3 und R^4 zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn als Substituenten an ein Dioxolan-System gebunden;

ERSATZBLATT

M^5 -CH₂-O-, -CO-O-, -O-CH₂-, -O-CO- oder eine Einfachbindung.

8. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der Verbindung der allgemeinen Formel I folgende Bedeutung haben:
 R^1 , R^2 sind unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein kann, oder die chirale Gruppe



A^1 , A^2 , A^3 , A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, bei dem ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl oder 1,3 Dioxaborinan-2,5-diyl;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind gleich oder verschieden -O-, -CO-O-, -O-CO-, -OCH₂- oder -CH₂-O-;

R^3 , R^4 , R^6 sind unabhängig voneinander H oder ein geradkettiges Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen;

M^5 ist -CH₂-O- oder -CO-O-.

9. Ferroelektrische Schalt- und Anzeigevorrichtung enthaltend Trägerplatten, Elektroden, mindestens einen Polarisator, mindestens eine Orientierungsschicht sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Medium eine Flüssigkristallmischung nach Anspruch 1 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02436

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ C 07 D 213/61, C 07 D 213/64, C 07 D 213/65, C 07 D 401/14, C 07 D 405/04, C 07 D 405/12, C 07 F 5/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 07 D 213/00, C 07 D 401/00, C 07 D 405/00, C 07 F, C 09 K, G 02 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P, X	WO, A1, 91/04 249 (MERCK PATENT) 04 April 1991 (04.04.91), see claims 1,9,11,13; example 6; tables 9-14	1-5,9
A	EP, A2/A3, 0 336 619 (CHISSO CORP.) 11 October 1989 (11.10.89), see claims 1,4	1,5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 February 1992 (13.02.92)	4 March 1992 (04.03.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 91/02436

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁴					
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ C 07 F 7/10, C 09 K 19/42, G 02 F 1/137					
II. FIELDS SEARCHED					
Minimum Documentation Searched ⁷					
Classification System	Classification Symbols				
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹					
Category [*]	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="height: 300px;"></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>					
IV. CERTIFICATION					
Date of the Actual Completion of the International Search 13 February 1992 (13.02.92)	Date of Mailing of this International Search Report				
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer				

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02436

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 07 D 213/61, C 07 D 213/64, C 07 D 213/65, C 07 D 401/14, C 07 D 405/04, C 07 D 405/12, C 07 F 5/02.											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;"> Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ </div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssystem</th> <th style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssymbole</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">Int.Cl.⁵</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">C 07 D 213/00, C 07 D 401/00, C 07 D 405/00, C 07 F, C 09 K, G 02 F</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;"> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸ </div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	C 07 D 213/00, C 07 D 401/00, C 07 D 405/00, C 07 F, C 09 K, G 02 F					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole										
Int.Cl. ⁵	C 07 D 213/00, C 07 D 401/00, C 07 D 405/00, C 07 F, C 09 K, G 02 F										
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Art*</th> <th style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">P, X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> WO, A1, 91/04 249 (MERCK PATENT) 04 April 1991 (04.04.91), siehe Ansprüche 1, 9, 11, 13; Beispiel 6; Tabellen 9-14. --- </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">1-5, 9</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> EP, A2/A3, 0 336 619 (CHISSO CORP.) 11 Oktober 1989 (11.10.89), siehe Ansprüche 1, 4. ----- </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">1, 5</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	P, X	WO, A1, 91/04 249 (MERCK PATENT) 04 April 1991 (04.04.91), siehe Ansprüche 1, 9, 11, 13; Beispiel 6; Tabellen 9-14. ---	1-5, 9	A	EP, A2/A3, 0 336 619 (CHISSO CORP.) 11 Oktober 1989 (11.10.89), siehe Ansprüche 1, 4. -----	1, 5
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³									
P, X	WO, A1, 91/04 249 (MERCK PATENT) 04 April 1991 (04.04.91), siehe Ansprüche 1, 9, 11, 13; Beispiel 6; Tabellen 9-14. ---	1-5, 9									
A	EP, A2/A3, 0 336 619 (CHISSO CORP.) 11 Oktober 1989 (11.10.89), siehe Ansprüche 1, 4. -----	1, 5									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>											
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">13 Februar 1992</div> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">04.03.92</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> Danielle van der Haas </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">13 Februar 1992</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">04.03.92</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> Danielle van der Haas </div>					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">13 Februar 1992</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">04.03.92</div>										
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> Danielle van der Haas </div>										

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/02436

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 07 F 7/10, C 09 K 19/42, G 02 F 1/137		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff? Klassifikationssystem Klassifikationssymbole Int.Cl. ⁵		
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13 Februar 1992		
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP91/02436 SAE 54481

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
WO-A1- 9104249	04-04-91	EP-A1- 445257 GB-A0- 8921519	11-09-91 08-11-89
EP-A2- 336619	11-10-89	EP-A3- 336619 JP-A2- 1258663 US-A - 4965018	22-11-90 16-10-89 23-10-90